



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





24



546
9.569

Vorwort

zur zweiten Abteilung des dritten Bandes.

Die zweite Abteilung des dritten Bandes enthält die folgenden Kapitel:

Radioaktive Stoffe, bearbeitet von Dr. RICHARD LUCAS, Leipzig.

Vanadin, bearbeitet von Dr. W. PRANDTL, Privatdozent an der Universität München.

Mangan, Arsen, Antimon, bearbeitet von Dr. FRITZ EPHRAIM, Privatdozent an der Universität Bern.

Tellur, Wismut, bearbeitet von Dr. W. PRANDTL.

Text und Nachtrag berücksichtigt für die abgehandelten Elemente und Verbindungen die Literatur, über welche im Chemischen Centralblatt bis zum 1. Oktober 1907 referiert worden ist.

B e r n, im März 1908.

Carl Friedheim.

Gmelin-Kraut's
Handbuch
der
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim

o. ö. Professor an der Universität Bern

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band III, Abteilung 2

Radioaktive Stoffe, bearbeitet von Dr. Richard Lucas, Leipzig. — **Vanadin**, bearbeitet von Dr. W. Prandtl, Privatdozent an der Universität München. — **Mangan, Arsen, Antimon**, bearbeitet von Dr. Fritz Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern. — **Tellur, Wismut**, bearbeitet von Dr. W. Prandtl. — Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, Assistent am Mineral. Institut der Universität München.



Heidelberg 1908
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Leipzig.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie, bis 1860, herausgegeben von H. HIRZEL, Leipzig.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von BAUMGARTNER, seit 1837 von HOLGER. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöcheometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.	Ggw. Gegenwart.	Schmp. Schmelzpunkt.
abs. oder absol. absolut.	gel. gelöst.	sd. siedend, siedet.
Ae. Aether.	h. heiß.	Sdp. Siedepunkt.
äth. ätherisch.	Herst. Herstellung.	sl. sehr leicht löslich.
alkal. alkalisch.	k. kalt.	spez. Gew. spezifisches Gewicht.
alkoh. alkoholisch.	K. elektr. Dissoz.-Konst.	swl. sehr wenig (schwer) löslich.
At.-Gew. Atomgewicht.	Kp. Siedepunkt.	T. Teil, Teile.
Best. Bestimmung.	Kp ₇₆₀ . Siedepunkt bei 760 mm Druck.	Temp. Temperatur.
B. Bildung.	konz. konzentriert.	unl. unlöslich.
Bzl. Benzol.	korr. korrigiert.	Unters. Untersuchung.
ca. circa.	l. löslich.	u. Mk. unter dem Mikroskop.
D. Dichte (Spez. Gewicht).	ll. leicht löslich.	V. Vorkommen.
D. ¹⁶ Spez. Gew. bei 16°.	Lsg. Lösung.	Verb. Verbindung.
D. ²⁰ , Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.	M. Masse.	verd. verdünnt.
DD. Dampfdichte.	Mol.-Gew. Molekulargewicht.	Verf. Verfahren.
DE. Dielektrizitätskonstante.	Mol.-Refr. Molekularrefraktion.	Vers. Versuch.
Darst. Darstellung.	mkr. mikroskopisch.	W. Wasser.
Dest. Destillation.	n. normal: dagegen bedeutet:	w. warm.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.	N- an Stickstoff gebunden.	Wrkg. Wirkung.
Einw. Einwirkung.	Nd. Niederschlag.	wl. wenig (schwer) löslich.
EMK. Elektromotorische Kraft.	% Prozent.	wss. wässerig.
Entw. Entwicklung.	‰ Promille.	Zers. Zersetzung.
F. Schmelzpunkt.	%ig prozentig.	zers. zersetzend, zersetzt.
Fl. Flüssigkeit.	‰ig promillig.	zl. ziemlich löslich.
fl. flüssig.	Prod. Produkt.	zwl. ziemlich schwer löslich.
Gew. Gewicht.	Rk. Reaktion.	Zus. Zusammensetzung.
	schm. schmelzend, schmilzt.	

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

- γ) $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 11\text{VO}_2, 5\text{V}_2\text{O}_5, 10\text{P}_2\text{O}_5,$
 $41\text{H}_2\text{O}$: 128.

Vanadin und Bor.

- A. Vanadyliberat: 128.
 B. Vanadiumberat: 128.

Vanadin und Kohlenstoff.

- A. Vanadinkarbid. VC: 128.
 B. Vanadytkarbonat: 129.
 C. Ammoniumvanadytkarbonat. $3(\text{NH}_4)_2\text{O},$
 $7\text{VO}_2, 5\text{CO}_2, 16\text{H}_2\text{O}$: 129.
 D. Vanadylacetat: 129.
 E. Verbindungen des Vanadins mit Oxalsäure.
 a) Vanadiverbindung. $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,$
 $3\text{H}_2\text{O}$: 129.
 b) Vanadylverbindungen.
 1. Vanadyloxalat: 129.
 2. Ammoniumvanadyloxalat.
 α) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{VOC}_2\text{O}_4, 6\text{H}_2\text{O}$: 130.
 β) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{VOC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$: 130.
 c) Vanadiumverbindungen.
 1. Vanadiumoxalat: 130.
 2. $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 4\text{C}_2\text{O}_4, 4\text{H}_2\text{O}$: 130.

F. Verbindungen mit Weinsäure.

1. Vanadyltartrat: 131.
 2. Vanadiumtartrat: 131.

G. Verbindungen mit Cyanwasserstoffsäure.

- a) Vanadylcyanid: 131.
 b) Vanado- und Vanadicyanwasserstoffsäure: 131

H. Verbindungen mit Rhodanwasserstoffsäure.

- a) Vanadiverbindungen.
 α) Vanadirhodanid: 131.
 β) Ammoniumvanadirhodanid: 131.
 b) Ammoniumvanadylrhodanid: 132.

I. Weitere Verbindungen des Vanadins mit Kohlenstoff: 132.

Vanadin und Kalium.

A. Kaliumvanadit: 132.

B. Kaliumvanadate.

- a) $4\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 20\text{H}_2\text{O}$: 133.
 β) $3\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$: 133.
 γ) $2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$: 133.
 δ) $5\text{K}_2\text{O}, 4\text{V}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$: 134.
 e) $\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$.
 α) Wasserfrei: 134.
 β) Wasserhaltig.
 1. Mit 1 Mol H_2O : 134.
 2. Mit 7 Mol H_2O : 135.
 f) $11\text{K}_2\text{O}, 12\text{V}_2\text{O}_5, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 135.
 g) $2\text{K}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$: 135.
 h) $3\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$: 135.
 i) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5$.
 α) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$: 135.
 β) $2(\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5), 7\text{H}_2\text{O}$: 136.
 γ) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$: 137.
 δ) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5$ mit 8 oder $10\text{H}_2\text{O}$: 137.
 h) $2\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$: 137.
 j) $\text{K}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5$.
 α) Wasserfrei: 137.
 β) Wasserhaltig.
 1. $\text{K}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$: 137.
 2. $\text{K}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5$ mit 1 bzw. $5\text{H}_2\text{O}$: 138.
 m) $\text{K}_2\text{O}, 4\text{V}_2\text{O}_5, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 138.
 n) $2\text{K}_2\text{O}, 9\text{V}_2\text{O}_5$: 138.

C. Kaliumpervanadat.

- a) KVO_4 : 138.
 β) $\text{K}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{52}, 4\text{H}_2\text{O}$: 138.
 γ) $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_{11}, 7\text{H}_2\text{O}$: 139.
 δ) $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_{11}, 4\text{H}_2\text{O}$: 139.

D. Kaliumvanadyivanadate.

- α) $2\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$: 139.
 β) $5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{V}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$: 140.

E. Ammoniumkaliumvanadate

- α) $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 140.
 β) $\frac{4}{3}$ fach saures Ammoniumkaliumvanadat.

1. $3\left[\frac{\text{NH}_4}{4} \frac{8\text{K}}{4}\right], \text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 13\text{H}_2\text{O}$: 140.
 2. $\text{K}_2\text{O}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 9\text{H}_2\text{O}$: 140.

F. Kaliumoxysulfovanadate.

- a) $\text{K}_4\text{V}_2\text{S}_2\text{O}_{10}$.
 α) Mit $3\text{H}_2\text{O}$: 140.
 β) Mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 141.
 b) Gemischte Kalium- und Ammoniumsulfovanadate: 141.

G. Kaliumvanadylsulfite.

- α) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{SO}_2, 3\text{VO}_2$: 141.
 β) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{SO}_2, \text{VO}_2, 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 141.

H. Kaliumvanadinsulfate.

- a) Kaliumvanadodisulfat. $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{VSO}_4,$
 $6\text{H}_2\text{O}$: 141.
 b) Kaliumvanadisulfat. $\text{VK}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$: 142.
 c) Kaliumvanadylsulfate: 142.
 α) $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{VOSO}_4$: 142.
 β) $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{VOSO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$: 143.
 d) Kaliumvanadiumsulfat: 143.
 $\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 143.

J. Kaliumvanadinselenite.

- α) $4\text{K}_2\text{O}, 6\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{SeO}_2, 13\text{H}_2\text{O}$: 143.
 β) $\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_2$: 143.
 γ) Orangefarbene Kaliumvanadinselenite.
 αα) $3\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 16\text{SeO}_2, 40\text{H}_2\text{O}$: 1090.
 ββ) $4\text{K}_2\text{O}, 6\text{V}_2\text{O}_5, 21\text{SeO}_2, 37\text{H}_2\text{O}$: 1090.
 γγ) $2\text{K}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{SeO}_2, 12\text{H}_2\text{O}$: 1090.
 δδ) $5\text{K}_2\text{O}, 10\text{V}_2\text{O}_5, 26\text{SeO}_2, 43\text{H}_2\text{O}$: 1090.

K. Kaliumvanadylfluoride.

- a) Kaliumvanadylfluorid. $4\text{KFl}, \text{V}_2\text{Fl}_6,$
 $2\text{H}_2\text{O}$: 143.
 b) Kaliumvanadyloxydifluoride.
 α) $2\text{KFl}, \text{VOFl}_2$: 144.
 β) $7\text{KFl}, 3\text{VOFl}_2$: 144.
 c) Kaliumvanadiumoxyfluoride.
 α) $4\text{KFl}, \text{VFl}_6, \text{VOFl}_2$: 144.
 β) $2\text{KFl}, \text{VOFl}_2$: 144.
 γ) $6\text{KFl}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{VOFl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 145.
 δ) $2\text{KFl}, \text{VO}, \text{Fl}$: 145.
 ε) $3\text{KFl}, 2\text{VO}, \text{Fl}$: 146.
 d) Kaliumvanadiumoxyfluoride mit Fluorwasserstoff.
 α) $3\text{KFl}, \text{HFl}, 2\text{VOFl}_2$: 146.
 β) $3\text{KFl}, 3\text{HFl}, 2\text{VOFl}_2$: 146.

- e) Sog. Kaliumfluorvanadate: 147.

L. Kaliumvanadichlorid.

- α) KVOCl_4 : 147.
 β) K_2VOCl_5 : 147.

M. Kaliumvanadinphosphorverbindungen.

- I. Kaliumvanadinphosphate

- b) $\text{Na}_2\text{VSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 162.
 c) $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 162.
- II. Natriumvanadylsulfite.**
 a) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{VO}_2 \cdot 28\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 163.
 b) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{VO}_2 \cdot 28\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 163.
- I. Natriumvanadinsulfate.**
 a) Natriumvanadisulfat. $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 163.
 b) Natriumvanadylsulfat.
 a) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 163.
 b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 163.
- III. Natriumvanadiumselenite.**
 a) $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SeO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (Rote Verbindung): 1091.
 b) Orangefarbene Natriumvanadiumselenite.
 a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{aq}$: 1092.
 b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{SeO}_3 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$: 1092.
 c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{SeO}_3 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$: 1092.
- K. Natriumvanadylfluoride.**
 a) Natriumvanadylfluorid. $5\text{NaF} \cdot \text{V}_2\text{F}_6$, H_2O : 164.
 b) Natriumvanadyl oxydifluorid. $8\text{NaF} \cdot 3\text{VOF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 164.
 c) $3\text{NaF} \cdot \text{VOF}_2 \cdot \text{VO}_2 \cdot \text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (?)$: 164.
 d) Sog. Natriumfluorvanadate: 164.
 e) Natriumvanadat-Natriumfluorid. $2\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$: 164.
- L. Natriumvanadylvanadiumphosphat.** $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{VO}_4 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$: 164.
- M. Natriumtriborat und Vanadinsäure:** 165.
- N. Natriumvanadylkohlenstoffverbindungen.**
 I Verbindungen mit Oxalsäure.
 a) Natriumdivanadylloxalat. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{VOOC}_2\text{O}_4 \cdot 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 165.
 b) Natriumvanadiumoxalat. $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 165.
- II. Natrium-Vanadirhodanid.
 $3\text{NaSCN} \cdot \text{V}(\text{CNS})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 165.

Vanadin und Baryum.

- A. Baryumvanadit.** $\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ mit 4 oder 5 Mol. H_2O : 166.
- B. Baryumvanadate.**
 a) Baryumorthovanadat: 166.
 b) $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$: 166.
 c) $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.
 a) Wasserfrei: 166.
 b) Mit 1 Mol. H_2O : 166.
 d) $4\text{BaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 167.
 e) $2\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: 167.
 f) $3\text{BaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$: 167.
- C. Baryumpervanadat.** $\text{Ba}(\text{VO}_4)_2$: 168.
- D. Baryumsulfovanadat:** 168.
- E. Baryumvanadylfluorid.** $\text{BaF}_2 \cdot \text{VO}_2 \cdot \text{F}_2$: 168.
- F. Baryumbrom- und -jodvanadate.**
 a) $\text{BaBr}_2 \cdot 3[\text{Ba}_2(\text{VO}_4)_2]$: 168.
 b) $\text{BaJ}_2 \cdot 3[\text{Ba}_2(\text{VO}_4)_2]$: 168.
- G. Baryumvanadiumoxalat.** $3\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 168.

Vanadin und Strontium.

- A. Strontiumvanadate.**
 a) $\text{SrO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$: 169.
 b) $\text{SrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 169.

- c) $3\text{SrO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: 169.
 d) $4\text{SrO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: 169.
 e) $\text{SrO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 169.
 f) $2(\text{SrO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$: 170.
 g) $\text{SrO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$: 170.

B. Strontiumkalkiumvanadate.

- a) $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SrO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$: 170.
 b) $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SrO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: 171.
 c) $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SrO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 171.
- C. Strontiumpervanadat.** $\text{Sr}(\text{VO}_4)_2$: 171.
- D. Strontiumbrom- und -jodvanadate.**
 a) $\text{SrBr}_2 \cdot 3[\text{Sr}_2(\text{VO}_4)_2]$: 171.
 b) $\text{SrJ}_2 \cdot 3[\text{Sr}_2(\text{VO}_4)_2]$: 171.
- E. Strontiumsulfovanadat?**: 171.

Vanadin und Calcium.

A. Calciumvanadate.

- a) $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.
 a) Mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 172.
 b) Mit 2 Mol. H_2O : 172.
- b) $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.
 a) Mit 3 Mol. H_2O : 172.
 b) Mit 4 Mol. H_2O : 172.
- c) $3\text{CaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 172.
- d) $\text{CaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$.
 a) Mit 6 Mol. H_2O : 172.
 b) Mit 9 Mol. H_2O : 173.
- e) $8\text{CaO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (?)$: 173.
 f) $3\text{CaO} \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$: 173.
 g) $\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 173.
- B. Calciumkalkiumvanadat.** $\text{CaO} \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$: 173.
- C. Calciumpervanadat.** $\text{Ca}(\text{VO}_4)_2$: 173.
- D. Calciumhalogenovanadate.**
 a) Calciumvanadat mit Calciumchlorid.
 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_2(\text{VO}_4)_2$: 174.
 b) $\text{CaBr}_2 \cdot \text{Ca}_2(\text{VO}_4)_2$: 174.
 c) $\text{CaBr}_2 \cdot 3[\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_2]$: 174.
 d) $\text{CaJ}_2 \cdot 3[\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_2]$: 174.
- E. Calciumsulfovanadat?**: 174.

Vanadin und Magnesium.

A. Magnesiumvanadate.

- a) $\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 174.
 b) $2\frac{1}{2}\text{MgO} \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$: 174.
 c) $3\text{MgO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$: 175.
 d) $\text{MgO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$.
 a) Mit 8 Mol. H_2O : 175.
 b) Mit 9 Mol. H_2O : 176.

B. Magnesiumvanadylchlorid.

Vanadin und Beryllium.

Berylliumvanadat: 176.

Vanadin und Aluminium.

- A. Aluminiumvanadin:** 176.
B. Aluminiumvanadate: 176.

Vanadin und Titan: 176.

Vanadin und Silicium.

- A. Siliciumvanadin. Vanadinsilicide**
 a) V_2Si : 176.
 b) VSi_2 : 177.
- B. Vanadylsilikat:** 177.
- C. Vanadylsilicfluorid:** 177.
- D. Vanadiumsilicfluorid:** 178.
- E. Sog. Phosphorkieselvanadinsäure:** 178.

- f) Ammoniumkaliumbaryumsilicovanadinwolframat. $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$: 191.

Vanadin und Molybdän: 191.

A. Vanadiummolybdate.

Allgemeines: 192.

- a) $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 195.

b) Ammoniumvanadinmolybdate.

- a) $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 195.

- β) $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 195.

- γ) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$: 195.

- δ) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3$ mit 12 oder 14 Mol. H_2O : 195.

- ε) $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 196.

- ζ) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3$ mit 7, 9 oder 11 Mol. H_2O : 196.

- η) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{MoO}_3$ mit 13 oder 16 Mol. H_2O : 196.

- θ) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3$: 197.

- ι) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 197.

- κ) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 197, 1092.

- λ) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: 1093.

- μ) $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$: 197.

- ν) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 197, 1093.

- ξ) $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{MoO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$: 1093.

- ο) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3$ mit 7 oder 8 Mol. H_2O : 197.

- ς) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3$.

1. Mit 5 Mol. H_2O : 198.

2. Mit 6 Mol. H_2O : 198.

- ζ') $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 1093.

- ο') $10(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 198.

- π) $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 198.

c) Kaliumvanadinmolybdate.

- a) $3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3$ mit 7, 8 oder 9 Mol. H_2O : 199.

- β) $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 199.

- γ) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 199.

- δ) $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 200.

- ε) $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 200.

- ζ) $5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 200.

- η) $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 200.

d) Kaliumammoniumvanadiummolybdate

- a) $3\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 201.

- β) $\frac{7}{2}\text{K}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: 201.

- γ) $2\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 201.

e) Natriumvanadinmolybdate.

- $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: 201.

f) Natriumammoniumvanadiummolybdate. $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 201.

g) Natriumkaliumvanadiummolybdate. $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 202.

h) Baryumvanadinmolybdate.

- a) $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 202.

- β) $5\text{BaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$: 202.

- γ) $3\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 202.

- δ) $7\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$ mit 36 oder 48 Mol. H_2O : 202.

- ε) $5\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{MoO}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$: 203.

i) Baryumammoniumvanadiummolybdate.

- a) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 203.

- β) $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 203.

- γ) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 15\text{BaO} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 36\text{MoO}_3$: 203.

B. Vanadylvanadinmolybdate.

- a) $11(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{VO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 28\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$: 203.

- b) $14\text{BaO} \cdot 3\text{VO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{MoO}_3 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$: 204.

C. Ammoniumoxalovanadiummolybdate:

Allgemeines: 204.

- aα) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1094.

- a) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{MoO}_3$ mit 9 oder 11 Mol. H_2O : 204.

- a') $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 1094.

- b) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$: 205.

- c) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{MoO}_3$ mit 16 oder 19 Mol. H_2O : 205.

- d) $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 1094.

- e) $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 1095.

- f) $3\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$: 1095.

D. Phosphorvanadinmolybdate.

Allgemeines: 205, 1095.

a) Ammoniumphosphorvanadinmolybdate.

- a) $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$: 206.

- a') $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$: 1096.

- a'') $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 1096.

- a''') $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{MoO}_3$ mit 28, 33 bzw. 37 Mol. H_2O : 1096.

- β) $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{MoO}_3 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$: 206.

- γ) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{MoO}_3 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$: 207, 1037.

- δ) $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{MoO}_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$: 207.

- ε) $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{MoO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$: 207. — Mit $15\text{H}_2\text{O}$: 1097.

- ε') $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 1098.

- ε'') $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{MoO}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$: 1098.

- ε''') $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{MoO}_3$ mit 26 bis 33 Mol. H_2O : 1099.

- ζ) $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$: 208.

- 5) $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$: 1099.
 7) $8(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 64\text{H}_2\text{O}$: 209.
 7') $6\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3$ mit 34 bzw. 43 Mol. H_2O : 1100.
 9) $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3$ mit 36 oder 37 Mol. H_2O : 209.
 9') $8(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 80\text{H}_2\text{O}$: 1100.
 a) $9\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 59\text{H}_2\text{O}$: 210.
 *) $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 17\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$: 210.
 2) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$: 210.
 2') $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 8\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$: 1100.
 2'') $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 8\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 31\text{H}_2\text{O}$: 1100.
 2'') $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 8\text{V}_2\text{O}_5, 14\text{MoO}_3, 50\text{H}_2\text{O}$: 210.
 *) $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, 42\text{MoO}_3, 42\text{H}_2\text{O}$: 211.
 5) $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, 48\text{MoO}_3, 80\text{H}_2\text{O}$: 211.
 b) Kaliumphosphorvanadinmolybdate.
 aa) $7\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 25\text{H}_2\text{O}$: 1101.
 a) $6\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 13\text{MoO}_3, 23\text{H}_2\text{O}$: 211.
 2) $7\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$: 211.
 *) $5\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{V}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3, 53\text{H}_2\text{O}$: 1101.
 c) Kaliumammoniumphosphorvanadinmolybdate.
 a) $6\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3, 38\text{H}_2\text{O}$: 212.
 a') $6.5\text{K}_2\text{O}, 0.7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$: 1101.
 2) $4\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3, 36\text{H}_2\text{O}$: 212.
 2') $5\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{V}_2\text{O}_5, 14\text{MoO}_3, 31\text{H}_2\text{O}$: 1101.
 2'') $5\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$ mit 25, 29 bzw. 30 Mol. H_2O : 1102.
 *) $5\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 46\text{H}_2\text{O}$: 212.
 2) $6\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 25\text{H}_2\text{O}$: 212.
 e) $6\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 48\text{H}_2\text{O}$: 1103.
 5) $\text{K}_2\text{O}, 6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{V}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3, 52\text{H}_2\text{O}$: 1103.
 d) Baryumammoniumphosphorvanadinmolybdate.
 aa) $5.5\text{BaO}, 0.5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 8\text{MoO}_3, 38\text{H}_2\text{O}$: 1103.
 a) $4\text{BaO}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{V}_2\text{O}_5, 13\text{MoO}_3, 37\text{H}_2\text{O}$: 212.
 2) $4\text{BaO}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3, 43\text{H}_2\text{O}$: 213.
 2') $3\text{BaO}, 3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{V}_2\text{O}_5, 14\text{MoO}_3, 39\text{H}_2\text{O}$: 1103.
 2'') $4\text{BaO}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{O}_3, 46\text{H}_2\text{O}$: 1103.
 2'') $4\text{BaO}, 3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 13\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$: 1104.
 *) $5\text{BaO}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 49\text{H}_2\text{O}$: 213.
 2) $4\text{BaO}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 17\text{MoO}_3, 46\text{H}_2\text{O}$: 1104.
 e) Baryumkaliumphosphorvanadinmolybdate.
 2) $2\text{BaO}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 47\text{H}_2\text{O}$: 1104.
 E. Silicovanadinmolybdate.
 Allgemeines: 213, 1104.
 a) Ammoniumsilicovanadinmolybdate.
 a) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 27\text{H}_2\text{O}$: 214.
 2) $3\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$: 214.
 *) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$: 215.
 2) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$: 215.
 b) Kaliumammoniumsilicovanadinmolybdate: 215.
 a) $2\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 19\text{H}_2\text{O}$: 215, 216.
 2) $2\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$: 215, 216.
 *) $2\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$: 215, 216.
 2) $1.8\text{K}_2\text{O}, 1.2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 215, 216.
 Vanadin und Uran.
 Uranylvanat: 216.

Mangan.

Metall.

Literatur und Uebersicht: 217.

A. Geschichte: 217.

B. Vorkommen: 217, 1105.

C. Aufbereitung und Verarbeitung der Manganerze: 220.

D. Darstellung des Metalls.

1. Aus MnCl_2 oder MnF_2 durch Reduktion mit Natrium bei hoher Temp.: 220.
2. Aus MnCl_2 und Magnesium: 221.
3. Durch Destillation von Manganamalgam: 221.
4. Aus Manganoxiden und Aluminium: 221, 1102.

5. Elektrolytisch: 221.
 6. Aus den Oxyden durch Reduktion mit Kohle bei sehr hoher Temp.: 222, 1105.
 7. Aus wässriger Lösung: 222.
 E. Verfahren, bei welchen statt reinen Mangans Legierungen desselben mit anderen Metallen oder unedlen (bes. kohlenstoffhaltiges) Mangan erhalten werden: 222.
 a) Aus natürlichen Manganoxiden und kohlenstoffhaltigen Materialien: 223.
 b) Aus Manganoxiden und Aluminium (Magnesium, Silicium): 223.
 c) Auf elektrolytischem Wege: 223.
 F. Physikalische Eigenschaften: 223, 1105.
 G. Chemisches Verhalten: 225. — Ältere Angaben
 a) Verhalten an der Luft und gegen Wasser: 225.
 b) Verhalten gegen Säuren: 226.
 c) Verhalten zu Lösungen von Salzen usw.: 226.
 d) Verschiedenes: 226.
 e) Verhalten gegen Gase und Dämpfe: 227.
 H. Atomgewicht: 227, 1105.
 I. Allgemeines über die Verbindungen des Mangans.
 a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 228.
 b) Spektrum: 229, 1105.
 c) Allgemeines: 229.
 d) Physiologische Wirkung der Manganverbindungen.
 α) In tierischen Organismus: 229.
 β) In pflanzenphysiologischer Beziehung: 229.
 K. Verwendung des Mangans und der Manganverbindungen.
 a) In der Metallurgie: 230.
 b) Ueber weitere Verwendungen: 230.
 L. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Mangans.
 I. Nachweis: 230.
 II. Gewichtsanalytische Bestimmung: 231, 1105.
 III. Maßanalytische Bestimmung: 231, 1105.
 IV. Gasometrische Bestimmung: 231.
 V. Colorimetrische Bestimmung: 232, 1105.
 VI. Trennungen von den wichtigsten Metallen: 232, 1105.
 VII. Spezielle Methoden: 232, 1105.
Mangan und Sauerstoff.
 Uebersicht: 233.
 A. MnO . Manganooxyd, Manganoxydul.
 a) Wasserfrei: 233.
 b) Wasserhaltig: 234, 1105.
 b¹) Kolloidales: 1106.
 c) Manganosalze, Manganoxydulsalze: 235, 1106.
 B. Mn_2O_3 . Manganomanganooxyd, Manganooxydioxyd.
 a) Wasserfrei: 241, 1106.
 b) Wasserhaltig: 243.
 c) Manganimanganosalze, Manganooxydioxydsalze: 244.
 C. Mn_2O_4 . Manganioxyd, Manganooxyd.
 a) Wasserfrei: 244, 1106.
 b) Wasserhaltig: 245.
 c) Manganisalze: 247.
 D. MnO_2 . Mangandioxyd, Manganperoxyd.
 a) Wasserfrei: 248.
 b) Wasserhaltig: 252.
 c) Kolloidal: 256.
 d) Verbindungen des Mangandioxyds.
 a) Mit Säuren: 256.
 b) Mit Basen.
 α) Manganomanganit: 256.
 αα) $2MnO \cdot 3MnO_2$: 257.
 ββ) $MnO \cdot 2MnO_2$: 257.
 γγ) $MnO \cdot 5MnO_2$: 257.
 δδ) $MnO \cdot 10MnO_2$: 257.
 εε) $MnO \cdot 22MnO_2 \cdot 28H_2O$: 258.
 β) Alkalimanganite: 258.
 γ) Andere Manganite.
 1. Natürlich vorkommende: 259.
 2. Künstlich hergestellte Erdalkali- und Metallmanganite: 259.
 E. Mn_2O_5 . Mangantrioxyd: 261.
 F. H_2MnO_4 . Mangansäure.
 a) Wässrige Lösung: 262.
 b) Mangansaure Salze: 262.
 G. Permangansäure, Uebermangansäure.
 a) Mn_2O_7 . Permangansäureanhydrid: 263.
 b) Wässrige Lösung der Permangansäure.
 α) Bildung: 264.
 β) Darstellung: 264.
 γ) Eigenschaften: 265, 1106.
 c) Permangansäure Salze: 268.
 H. MnO_4 . Manganetroxyd: 269.
Mangan und Stickstoff.
 A. Manganitride: 269, 1106.
 a) Mn_3N_2 : 269, 1106.
 b) Mn_2N_2 : 269, 1106.
 B. Stickstoffwasserstoffsäures Mangan; Saisches $N_2 \cdot MnOH$: 270.
 C. Manganonitrit. $Mn(NO_2)_2$: 270.
 D. Manganonitrat.
 a) Neutrales. $Mn(NO_3)_2$: 270.
 α) Wasserfrei: 270.
 β) Mit 1 und 2.5 Mol. H_2O : 270.
 γ) Mit 3 Mol. H_2O : 270.
 δ) Mit 6 Mol. H_2O : 270.
 ε) Mit 9 Mol. H_2O (?): 271.
 ζ) Wässrige Lösung: 271.
 b) Basisches. $2MnO \cdot N_2O_5 \cdot 3H_2O$: 272.
 E. Manganinitrat: 272.
 F. Ammoniumpermanganat. NH_4MnO_4 : 272.
Mangan und Schwefel.
 A. Mangansulfid.
 a) MnS . Mangansulfid; Manganmonosulfid.

- a) Wasserfrei: 273, 1106.
 β) Wasserhaltig.
 1. Fleischrotes: 275, 1107.
 2. Grünes: 277, 1107.
 3. Andere Modifikationen: 278.
- b) Mn_2S_4 : 278.
- c) MnS_2 . Mangandisulfid: 278.
- B. Manganoxysulfid.** Mn_2O_8 : 278.
- C. Manganosulfid.**
 a) Basisches.
 α) $5MnSO_3 \cdot 2Mn(OH)_2$.
 1. Mit 8 Mol. H_2O : 278.
 2. Mit 11 Mol. H_2O : 279.
 β) $2MnSO_3 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$: 279.
 b) Neutrales. $MnSO_3$.
 α) Mit 1 Mol. H_2O : 279.
 β) Mit 2.5 Mol. H_2O : 279.
 γ) Mit 3 Mol. H_2O : 280.
 c) Saures: 280.
- F. Manganosulfat.**
 a) Normales. $MnSO_4$.
 I. Wasserfrei: 280.
 II. Hydrate des $MnSO_4$.
 Allgemeines: 281.
 α) Mit 1 Mol. H_2O : 282.
 β) Mit 2 Mol. H_2O : 282.
 γ) Mit 3 Mol. H_2O : 282.
 δ) Mit 4 Mol. H_2O : 282.
 ε) Mit 5 Mol. H_2O : 283.
 ζ) Mit 7 Mol. H_2O : 283.
 η) Wäßrige Lösung: 284.
 b) Saures. $MnH_2(SO_4)_2$: 285.
 c) Uebersaures. $MnH_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$: 285.
- G. Manganomanganosulfat:** 286.
- H. Manganisulfat.**
 a) Neutrales. $Mn_2(SO_4)_3$: 286.
 b) Saures. $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$: 287.
- J. Manganosulfat mit Mangandioxydsulfat.** $MnO, MnO_2, 4SO_3, 9H_2O$: 287.
- K. Mangandioxydsulfat.**
 a) Basisches $MnO_2 \cdot SO_3$: 288.
 b) Saures: 288.
- L. Manganothiosulfat, Manganohyposulfid.** $MnS_2O_3 \cdot 5H_2O$: 288.
- M. Manganodithionat.** MnS_2O_6 .
 a) Mit 3 Mol. H_2O : 289.
 b) Mit 6 Mol. H_2O : 289.
- N. Manganotetrathionat.** Saures. $H_2Mn(S_4O_6)_2$: 289.
- O. Ammoniummanganosulfid.** $(NH_4)_2SO_3 \cdot MnSO_3$: 290.
- P. Hydrazinmanganosulfat.** $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot MnSO_4$: 290.
- Q. Manganosulfat - Ammoniak.** $MnSO_4 \cdot 4NH_3$: 290.
- R. Ammoniummanganosulfat.**
 a) Basisches. $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3MnO \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$: 290.
 b) Neutrales.
 α) $(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$: 291.
 β) $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$: 291.
- S. Ammoniummanganisulfat.** $(NH_4)_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3$.
 a) Wasserfrei: 291.
 b) Mit 24 Mol. H_2O : 292.
- T. Ammoniummanganodithionat.** $9(NH_4)_2S_2O_6 \cdot 2MnS_2O_6 \cdot 16\frac{1}{2}H_2O$: 292.
- U. Manganamidodisulfonat.** $Mn(SO_3 \cdot NH_2)_2 \cdot 3H_2O$: 292.
- V. Manganosulfat-Hydroxylamin.** $MnSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$: 292.
- Mangan und Selen.**
A. Manganoselenid. $MnSe$.
 a) Wasserfrei: 292.
 b) Wasserhaltig: 293.
- B. Manganoxyselenid:** 293.
- C. Manganoselenit.**
 a) Normales. $MnSeO_3$.
 α) Mit 1 Mol. H_2O : 293.
 β) Mit 2 Mol. H_2O : 293.
 b) Saures. $MnO_2 \cdot 2SeO_2$.
 α) Wasserfrei: 294.
 β) Mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 294.
 γ) Mit 5 Mol. H_2O : 294.
- D. Manganiselenit.**
 a) $Mn_2O_3 \cdot 2SeO_2$: 294.
 b) $Mn_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 5H_2O$: 295.
 c) $Mn_2O_3 \cdot 4SeO_2$: 295.
- E. Manganoselenat.** $MnSeO_4$.
 a) Mit 2 Mol. H_2O : 295.
 b) Mit 5 Mol. H_2O : 295.
- F. Ammonium - Manganoselenat.** $(NH_4)_2SeO_4 \cdot MnSeO_4 \cdot 6H_2O$: 295.
- Mangan und Fluor.**
A. MnF_2 . Manganfluorid: 296.
- B. MnF_3 .** Manganifluorid.
 a) Wasserfrei: 296.
 b) Mit 3 Mol. H_2O : 297.
- C. Manganetrafluorid mit Fluorwasserstoff:** 297.
- D. Manganoxyluorid mit Fluorwasserstoff:** 298.
- E. Manganfluorid oder Manganoxyluorid, der Uebermangansäure entsprechend:** 298.
- F. Manganfluoridammoniak.** $3MnF_2 \cdot 2NH_3$: 298.
- G. Ammoniummanganfluorid.** $MnF_2 \cdot 2NH_4F$: 298.
- H. Ammoniumfluorid mit Manganoxyluorid.** $2NH_4F \cdot MnOF$: 298.
- J. Ammoniumfluormanganit.** $MnF_2 \cdot 2NH_4F$: 298.
- Mangan und Chlor.**
A. Manganochlorid.
 1. Basisches Manganochlorid: 298.
 2. Neutrales. $MnCl_2$.
 a) Wasserfrei: 298, 1107.
 b) Wasserhaltig: 299.
 α) Mit 1 Mol. H_2O : 300.
 β) Mit $\frac{3}{2}$ Mol. H_2O : 300.
 γ) Mit 2 Mol. H_2O : 300.
 δ) Mit 4 Mol. H_2O : 300.
 ε) Mit 5 Mol. H_2O : 301.
 ζ) Mit 6 Mol. H_2O : 301.
 c) Wäßrige Lösung: 302.
 d) Thermochemische Daten: 303.
- B. Manganichlorid.**
 a) Basisches: 303.
- B. a) — — — — — Neutrales Mangantrichlorid, Mangantrichlorid, $MnCl_3$: 303.**

Mangan und Kohlenstoff.

A. Magnonkardid

- a) MnCO und Mn_2C : 826.
b) Mn_2C : 826.
- B. Manganokarbonat. MnCO_3 .
a) Wasserfrei: 827.
b) Wasserhaltig: 828.
- C. Manganokarbonat-Hydroxylamin. 4MnCO_3 , $3\text{NH}_2\text{OH}$, $2\text{H}_2\text{O}$: 830.
- D. Ammoniummanganokarbonat: 830.
- E. Manganacetat. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 831.
- F. Manganacetat. $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 831.
- F¹. Manganacetylacetonat. $\text{Mn}(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)_2$: 1100.
- G. Mangandioxydmanganacetat. 3MnO_2 , $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder 4MnO_2 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: 832.
- H. Manganoxalat. $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
a) Mit 2 (und 2,5?) Mol. H_2O : 833.
b) Mit 3 Mol. H_2O : 334.
- J. Manganoxalat-Ammoniak. $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$: 334.
- K. Ammoniummanganoxalat.
a) $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 334.
b) $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 334.
c) $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 334.
- L. Manganoxalat einer höheren Oxidationsstufe: 834.
- M. Mangansulfat. MnSO_4 : 835.
- N. Mangansulfat: 835.
- O. Mangancyanid. $\text{Mn}(\text{CN})_2$: 835.
- P. Mangancyanid. $\text{Mn}(\text{CN})_2$: 835.
- Q. $\text{Mn}_2(\text{CN})_{12}$: 835.
- R. Mangancyanwasserstoffsalz. $\text{H}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$: 835.
- S. Ammoniummangancyanid.
a) NH_4CN , $\text{Mn}(\text{CN})_2$: 835.
b) $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{CN})_6$: 835.
- S¹. Ammoniummangancyanid. $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{CN})_6$: 1110.
- T. $4\text{NH}_4\text{Cl}$, MnCl_2 , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder $3\text{NH}_4\text{Cl}$, MnCl_2 , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: 835.
- U. Manganserodand. $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 836.
- V. Mangansulfokarbonat: 836.
- W. Mangankarbo-phosphid: 836.
- X. Mangankarbo-phosphat: 836.
- Y. Verbindungen von Mangansalzen mit Pyridin, Chinolin, Phenylhydrazin u. a.
I. Mit Pyridin.
a) $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 836.
b) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
a) Braune Verbindung: 836.
b) Rosa Verbindung: 836.
c) M
d) M
d¹) M : 1110.
e) M
f) M
g) M
h) M
i) M
k) M
l) M
- II. Mit Chinolin.
a) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$: 839.
a¹) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$: 1110.

- b) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$: 839.
c) $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$: 1110.
d) $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{HSCN}$: 1110.

NI. Verbindungen der Manganosalze mit Phenylhydrazin:

- a) $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 839.
b) $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2$: 1110.
c) $\text{Mn}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2$: 1111.
d) $\text{Mn}(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2$: 1111.
e) $\text{Mn}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{HSCN}$:
1111.

IV. Mit Hilfe

- a) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: 1111.
b) $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: 1111.
c) $\text{MnJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: 1111.
d) $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: 1111.
e) $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2\text{HSCN}$: 1111.

Y. 1000-1001-1002-1003-1004-1005-1006-1007-1008-1009-1010-1011-1012-1013-1014-1015-1016-1017-1018-1019-1020-1021-1022-1023-1024-1025-1026-1027-1028-1029-1030-1031-1032-1033-1034-1035-1036-1037-1038-1039-1040-1041-1042-1043-1044-1045-1046-1047-1048-1049-1050-1051-1052-1053-1054-1055-1056-1057-1058-1059-1060-1061-1062-1063-1064-1065-1066-1067-1068-1069-1070-1071-1072-1073-1074-1075-1076-1077-1078-1079-1080-1081-1082-1083-1084-1085-1086-1087-1088-1089-1090-1091-1092-1093-1094-1095-1096-1097-1098-1099-1100-1101-1102-1103-1104-1105-1106-1107-1108-1109-1110-1111-1112-1113-1114-1115-1116-1117-1118-1119-1120-1121-1122-1123-1124-1125-1126-1127-1128-1129-1130-1131-1132-1133-1134-1135-1136-1137-1138-1139-1140-1141-1142-1143-1144-1145-1146-1147-1148-1149-1150-1151-1152-1153-1154-1155-1156-1157-1158-1159-1160-1161-1162-1163-1164-1165-1166-1167-1168-1169-1170-1171-1172-1173-1174-1175-1176-1177-1178-1179-1180-1181-1182-1183-1184-1185-1186-1187-1188-1189-1190-1191-1192-1193-1194-1195-1196-1197-1198-1199-1200-1201-1202-1203-1204-1205-1206-1207-1208-1209-1210-1211-1212-1213-1214-1215-1216-1217-1218-1219-1220-1221-1222-1223-1224-1225-1226-1227-1228-1229-1230-1231-1232-1233-1234-1235-1236-1237-1238-1239-1240-1241-1242-1243-1244-1245-1246-1247-1248-1249-1250-1251-1252-1253-1254-1255-1256-1257-1258-1259-1260-1261-1262-1263-1264-1265-1266-1267-1268-1269-1270-1271-1272-1273-1274-1275-1276-1277-1278-1279-1280-1281-1282-1283-1284-1285-1286-1287-1288-1289-1290-1291-1292-1293-1294-1295-1296-1297-1298-1299-1300-1301-1302-1303-1304-1305-1306-1307-1308-1309-1310-1311-1312-1313-1314-1315-1316-1317-1318-1319-1320-1321-1322-1323-1324-1325-1326-1327-1328-1329-1330-1331-1332-1333-1334-1335-1336-1337-1338-1339-1340-1341-1342-1343-1344-1345-1346-1347-1348-1349-1350-1351-1352-1353-1354-1355-1356-1357-1358-1359-1360-1361-1362-1363-1364-1365-1366-1367-1368-1369-1370-1371-1372-1373-1374-1375-1376-1377-1378-1379-1380-1381-1382-1383-1384-1385-1386-1387-1388-1389-1390-1391-1392-1393-1394-1395-1396-1397-1398-1399-1400-1401-1402-1403-1404-1405-1406-1407-1408-1409-1410-1411-1412-1413-1414-1415-1416-1417-1418-1419-1420-1421-1422-1423-1424-1425-1426-1427-1428-1429-1430-1431-1432-1433-1434-1435-1436-1437-1438-1439-1440-1441-1442-1443-1444-1445-1446-1447-1448-1449-1450-1451-1452-1453-1454-1455-1456-1457-1458-1459-1460-1461-1462-1463-1464-1465-1466-1467-1468-1469-1470-1471-1472-1473-1474-1475-1476-1477-1478-1479-1480-1481-1482-1483-1484-1485-1486-1487-1488-1489-1490-1491-1492-1493-1494-1495-1496-1497-1498-1499-1500-1501-1502-1503-1504-1505-1506-1507-1508-1509-1510-1511-1512-1513-1514-1515-1516-1517-1518-1519-1520-1521-1522-1523-1524-1525-1526-1527-1528-1529-1530-1531-1532-1533-1534-1535-1536-1537-1538-1539-1540-1541-1542-1543-1544-1545-1546-1547-1548-1549-1550-1551-1552-1553-1554-1555-1556-1557-1558-1559-1560-1561-1562-1563-1564-1565-1566-1567-1568-1569-1570-1571-1572-1573-1574-1575-1576-1577-1578-1579-1580-1581-1582-1583-1584-1585-1586-1587-1588-1589-1590-1591-1592-1593-1594-1595-1596-1597-1598-1599-1600-1601-1602-1603-1604-1605-1606-1607-1608-1609-1610-1611-1612-1613-1614-1615-1616-1617-1618-1619-1620-1621-1622-1623-1624-1625-1626-1627-1628-1629-1630-1631-1632-1633-1634-1635-1636-1637-1638-1639-1640-1641-1642-1643-1644-1645-1646-1647-1648-1649-1650-1651-1652-1653-1654-1655-1656-1657-1658-1659-1660-1661-1662-1663-1664-1665-1666-1667-1668-1669-1670-1671-1672-1673-1674-1675-1676-1677-1678-1679-1680-1681-1682-1683-1684-1685-1686-1687-1688-1689-1690-1691-1692-1693-1694-1695-1696-1697-1698-1699-1700-1701-1702-1703-1704-1705-1706-1707-1708-1709-1710-1711-1712-1713-1714-1715-1716-1717-1718-1719-1720-1721-1722-1723-1724-1725-1726-1727-1728-1729-1730-1731-1732-1733-1734-1735-1736-1737-1738-1739-1740-1741-1742-1743-1744-1745-1746-1747-1748-1749-1750-1751-1752-1753-1754-1755-1756-1757-1758-1759-1760-1761-1762-1763-1764-1765-1766-1767-1768-1769-1770-1771-1772-1773-1774-1775-1776-1777-1778-1779-1780-1781-1782-1783-1784-1785-1786-1787-1788-1789-1790-1791-1792-1793-1794-1795-1796-1797-1798-1799-1800-1801-1802-1803-1804-1805-1806-1807-1808-1809-1810-1811-1812-1813-1814-1815-1816-1817-1

- 2M₂CL₂·2C₂H₅(CH₃)₂NH₂: 1112

VL Mitt Teleharnstoff.

- a) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1112.

VH. Mit Aethylen-diamin.

- a) $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1112.
b) $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HSCN}$, $2\text{H}_2\text{O}$: 1112.

Mangan und Kalium.

f. Kulturen, Medien und Gewerstoffe.

10

Wahlkreis 1

- B. 3.
 C. 10.
 D. 340.
 E. : 840.
 F. : 848, 1112.
 G. i.
 H. : 348, 1112.
 I. : 848, 1112.
 J. : 848, 1112.
 K. : 848, 1112.
 L. : 848, 1112.
 M. : 848, 1112.
 N. : 848, 1112.
 O. : 848, 1112.
 P. : 848, 1112.
 Q. : 848, 1112.
 R. : 848, 1112.
 S. : 848, 1112.
 T. : 848, 1112.
 U. : 848, 1112.
 V. : 848, 1112.
 W. : 848, 1112.
 X. : 848, 1112.
 Y. : 848, 1112.
 Z. : 848, 1112.

III. Kalium, Natrium und Selen.

Kaliummanganoselenat. $K_2SeO_4 \cdot MnSeO_4 \cdot 2H_2O$: 853.

IV. Kalium, Mangan, Schwefel und Selen.

A. Kaliummangansulfatselenat. K_2SeO_4 ,
 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$: 858.

B. Kalimangaristat: 858.

V. Kallstrom

A. K.

- B. Kaliummanganfluorid. $2\text{KFl}, \text{MnFl}_4$, H_2O : 353.
 C. Angebliche Verbindungen des (dreiwertigen) Mangans: 354.
 D. Kaliumpermanganit. $2\text{KFl}, \text{MnFl}_4$: 354.

VI. Kalium, Mangan und Chlor.

- A. Kaliummanganochlorid. $\text{KCl}, \text{MnCl}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$: 355.
 B. Kaliummanganichlorid. $2\text{KCl}, \text{MnCl}_2$: 355.
 C. $5\text{KCl}, \text{MnCl}_2, \text{MnCl}_3$: 355.
 D. $2\text{KCl}, \text{MnCl}_4$: 355.
 E. Kaliumpermanganat mit Kaliumperchlorat: 356.

VII. Kalium, Mangan und Jod.

- A. $2\text{KJ}_2, \text{Mn}(\text{JO}_2)_2$: 356.
 B. Kaliummanganperjodat. $\text{K}_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3$, J_2O_7 : 356.

VIII. Kalium, Mangan und Phosphor.

- A. Monomangandikaliumdisubphosphat. $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_6, \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6, 3\text{H}_2\text{O}$: 356.
 B. Kaliummanganorthophosphat. KMnPO_4 : 357.
 C. Kaliummanganopyrophosphat.
 a) $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$.
 α) Wasserfrei: 357.
 β) Mit 8 Mol. H_2O : 357.
 b) $2\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$: 357.
 D. Kaliummanganipyrophosphat. KMnP_2O_7 : 358.
 E. Kaliummanganodimetaphosphat. $\text{K}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: 1118.

IX. Kalium, Mangan und Kohlenstoff.

- A. Kaliummanganokarbonat. $\text{K}_2\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$: 358.
 B. Kaliummanganoxalat. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{MnC}_2\text{O}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$: 358.
 C. Kaliummanganioxalat. $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6$, $6\text{H}_2\text{O}$: 358.
 D. Kaliummanganioxalat von fraglicher Zusammensetzung: 359.
 E. Kaliummanganotartrat. $\text{Mn}(\text{KH}_2\text{C}_4\text{O}_6)_2$: 359.
 F. Kaliummanganyitartrat. $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}(\text{MnO}), \text{CO}_2\text{K}, 1/2\text{H}_2\text{O}$: 359.
 G. Kaliummanganocyanid.
 a) $\text{KMn}(\text{CN})_2$: 359.
 b) $\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6, 3\text{H}_2\text{O}$: 360.
 H. Kaliummanganocyanid (b) mit Kaliumchlorid. $\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6, 2\text{KCl}$: 361.
 J. Kaliummanganocyanid (b) mit Kaliumjodid: 361.
 K. Kaliummanganicyanid. $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$: 361, 1119.

Mangan und Rubidium.

- A. Rubidiumpermanganat. RbMnO_4 : 362, 1114.
 B. Rubidiummanganosulfat.
 a) $\text{Rb}_2\text{SO}_4, 2\text{MnSO}_4$: 362.
 b) $\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{MnSO}_4$.
 α) Mit $2\text{H}_2\text{O}$: 363.
 β) Mit 6 Mol. H_2O : 363.
 C. Rubidiummanganosulfat. $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Rb}_2\text{SO}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$: 363.
 D. Rubidiummanganit. $2\text{RbFl}, \text{MnFl}_4$: 363.

- E. Rubidiummanganochlorid. $2\text{RbCl}, \text{MnCl}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$: 363.

Mangan und Cäsium.

- A. Cäsiumpermanganat. CsMnO_4 : 364, 1114.
 B. Cäsiummanganosulfat. $\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{MnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$: 364.
 C. Cäsiummanganisulfat. $\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $24\text{H}_2\text{O}$: 364.
 D. Cäsiummanganochlorid.
 a) $\text{CsMnCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$: 365.
 b) Cs_2MnCl_4 .
 α) Wasserfrei: 365.
 β) Mit 2 Mol. H_2O : 365.
 γ) Mit 2.5 Mol. H_2O : 365.
 E. Cäsiummanganchlorid. $2\text{CsCl}, \text{MnCl}_2$: 365.

Mangan und Lithium.

- A. Lithiummanganmanganat. $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$: 366.
 B. Lithiumpermanganat. $\text{LiMnO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$: 366.
 C. Lithiummanganochlorid. $\text{LiMnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$: 366.
 D. Lithiummanganophosphat. LiMnPO_4 : 366.
 E. Lithiummanganicyanid: 1114.

Mangan und Natrium.

- A. Natriummanganit. Manganearnes Natrium.
 a) $\text{Na}_2\text{O}, 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$: 367.
 b) $\text{Na}_2\text{O}, 12\text{MnO}_2$: 367.
 c) Wasserhaltige Natriummanganite: 367.
 B. Natriummanganat. Na_2MnO_4 : 367.
 C. Natriumpermanganat. $\text{NaMnO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$: 368.
 D. Natriummanganosulfid.
 a) $2\text{Na}_2\text{S}, 5\text{MnS}_2$: 368.
 b) $\text{Na}_2\text{S}, \text{MnS}$: 368.
 c) $\text{Na}_2\text{S}, 2\text{MnS}$: 368.
 E. Natriummanganosulfat.
 a) $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$: 369.
 b) $\text{Na}_2\text{SO}_4, 4\text{MnSO}_4$: 369.
 F. Natriummanganosulfat.
 a) $\text{Na}_2\text{SO}_4, 3\text{MnO}_4, 2\text{SO}_3, 4$ (od. 5) H_2O : 369.
 b) $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MnSO}_4$.
 α) Mit 2 Mol. H_2O : 369.
 β) Mit 4 Mol. H_2O : 369.
 G. Natriummanganthiosulfat. $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{MnS}_2\text{O}_3, 16\text{H}_2\text{O}$: 370.
 H. Natriummanganfluorid: 370.
 J. Natriummanganfluorid. $2\text{NaFl}, \text{MnFl}_2$: 370.
 K. Natriummanganperjodat. $\text{Na}_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3$, J_2O_7 : 370.
 L. Natriummanganorthophosphat.
 a) NaMnPO_4 : 371.
 b) $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$: 371.
 c) $2(\text{Na}_2\text{HPO}_4), \text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3, 7\text{H}_2\text{O}$: 371.
 M. Natriummanganopyrophosphat.
 a) $2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7, 3\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7, 24\text{H}_2\text{O}$: 371.
 b) $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$.
 α) Wasserfrei: 371.
 β) Mit 4.5 Mol. H_2O : 372.
 N. Natriummanganometaphosphat.
 a) $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_2$: 372.
 a') $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4, 6\text{H}_2\text{O}$: 1114.
 b) Natriummanganotrimetaphosphat: 372.
 c) $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{PO}_3)_3$: 372.

- O. Trinatriummanganotriphosphat.
 a) $\text{Na}_3\text{MnP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 372.
 b) $\text{NaMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{?})$: 373.
 P. Natriummanganpyrophosphat. NaMnP_2O_7 , $5\text{H}_2\text{O}$: 373.
 Q. Ammoniumnatriummanganopyrophosphat. $\text{NH}_4\text{NaMnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 373.
 R. Natrium, Mangan und Bor: 374.
 S. Natriummanganooxalat: 374.
 T. Natriummanganoxalat: 374.
 U. Natriummanganocyanid.
 a) $\text{NaMn}(\text{CN})_2$: 374.
 b) $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 374.
 V. Natriummanganicyanid. $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$, mit 2 und 4 Mol. H_2O : 374, 1114.

Mangan und Baryum.

- A. Baryummanganit.
 a) $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$: 374.
 b) $\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_2$: 375.
 c) $\text{BaO} \cdot 5\text{MnO}_2$: 375.
 d) $\text{BaO} \cdot 7\text{MnO}_2$: 375.
 B. $\text{BaMn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 375.
 C. $\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 375.
 D. Baryummanganat. BaMnO_4 : 376.
 E. Baryumpermanganat. $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$: 377.
 F. $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{JO}_3)_2$: 378.
 G. Baryummanganoxalat: 378.
 H. Baryummanganocyanid.
 a) $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{CN})_2$: 378.
 b) $2\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$: 378.
 c) Doppelverbindung von b) mit KON: 378.
 J. Baryummanganicyanid. $3\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{CN})_2$: 379, 1115.
 K. Kaliumbaryummanganicyanid mit Baryumcyanid. $2\text{KBaMn}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 1115.

Mangan und Strontium.

- A. Strontiummanganit.
 a) $\text{SrO} \cdot \text{MnO}_2$: 379.
 b) $\text{SrO} \cdot 2\text{MnO}_2$: 379.
 c) $\text{SrO} \cdot 5\text{MnO}_2$: 379.
 B. Strontiummanganitmanganat. $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$, H_2O : 379.
 C. Strontiumpermanganat. $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2$: 379.
 D. Strontiummanganocyanid.
 a) $\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{CN})_2$: 380.
 b) $2\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$: 380.

Mangan und Calcium.

- A. Legierung: 380.
 B. Calciummanganit.
 a) $3\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2(\text{?})$: 380.
 b) $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$: 380.
 c) $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$: 380.
 d) $\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2$: 381.
 e) $\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$: 381.
 f) $\text{CaO} \cdot 5\text{MnO}_2$: 381.
 C. Calciummanganat und Calciummanganitmanganat: 381.
 D. Calciumpermanganat. $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$: 381.
 E. Calciummanganophosphat: 381.
 F. Calciummanganokarbonat: 381.
 I. Calciummanganocyanid.
 a) $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{CN})_2$: 382.
 b) $2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$: 382.

- c) Doppelverbindung von $\text{K}_2\text{Mn}(\text{ON})_6$ mit b): 382.

H. Doppelverbindung von Baryum- und Calciummanganocyanid: 382.**J. Calciummanganicyanid. $3\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{CN})_2$: 382.****Mangan und Magnesium.**

- A. Legierung: 382.
 B. $\text{MgO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$: 382.
 C. $3\text{MgO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$: 383.
 D. Magnesiummanganit: 388.
 E. Magnesiumpermanganat. $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$: 383.
 F. Magnesiummanganosulfat: 388.
 G. Mischkristalle von Manganomagnesiumsulfaten mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und K_2SO_4 .
 a) $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 383.
 b) $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 383.
 H. Magnesiummanganochlorid.
 a) $\text{MgMn}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 383.
 b) $\text{Mg}_2\text{MnCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 384.
 J. Magnesiummanganobromid. $\text{MgMn}_2\text{Br}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 384.

Mangan und Aluminium.

- A. Manganaluminium.
 a) AlMn_2 : 384.
 b) Al_2Mn : 384.
 c) Al_2Mn_2 : 385.
 B. Aluminiummanganooxyd. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$: 385.
 C. Manganaluminiumalaun. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 385.
 D. Manganaluminiumsulfat. $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 386.
 E. Magnesiummanganaluminiumsulfat. $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$: 386.
 F. Aluminiummanganocyanid: 386.

Mangan und Silicium.

- A. Mangansilicid.
 a) Mangansilicide unbestimmter Zusammensetzung: 386.
 b) Mn_2Si : 387, 1115.
 c) MnSi : 388.
 d) MnSi_2 : 388.
 B. Mangansilikat.
 a) Mn_2SiO_4 .
 α) Wasserfrei: 388.
 β) Wasserhaltig: 389.
 γ) Mit 1 Mol. H_2O : 389.
 b) MnSiO_3 : 389.
 c) Mangano polysilikate: 389.
 C. Mangansilikat mit Manganochlorid. $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MnCl}_2$: 390.
 D. Mangansilicofluorid. $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 390.
 E. Manganocalciummagnesiumsilikat: 391.
 F. Mangan(ferro)borylluminiumsilikat mit Manganosulfid: 391.
 G. Aluminiummangansilicid: 391.
 H. Manganaluminiumsilikat. $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$: 391.
 J. Manganeodolith (künstl.). $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 392.
 K. Mangan(ferri)aluminiumsilicat. $2[\text{Al}, \text{Mn}] \text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 392.

Mangan und Radium.

Radiummanganit: 392.

Mangan und Chrom.

A. Legierung: 392.

B. Chromoxyd-Manganoxyd (Manganochromit). $\text{MnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$: 392.

C. Manganochromat: 392.

a) Basisches: 393.

b) Normales?: 393.

D. Chromimanganit. $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{MnO}_2$: 393.

E. Chromimangansulfat: 393.

F. Chromimangansulfat.

a) $3\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$: 393.b) $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, 2\text{H}_2\text{SO}_4$: 393.G. Ammoniummanganochromat. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4, 2\text{MnCrO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$: 393.

H. Kaliummanganochromat.

a) $\text{K}_2\text{CrO}_4, \text{MnCrO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$: 394.b) $\text{K}_2\text{CrO}_4, 2\text{MnCrO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$: 394.**Mangan und Wolfram.**

A. Legierung: 1116.

A. Manganowolframat.

a) MnWO_4 .

a) Wasserfrei: 394.

b) Mit 2 Mol. H_2O : 495.b) Parawolframsaures. $3\text{MnO}, 7\text{WO}_3$ oder $5\text{MnO}, 12\text{WO}_3$.a) $3\text{MnO}, 7\text{WO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$: 395.b) $3\text{MnO}, 7\text{WO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$ oder $5\text{MnO}, 12\text{WO}_3, 34\text{H}_2\text{O}$: 395.

c) Manganotriwolframat: 395.

d) Manganometawolframat. $\text{MnO}, 4\text{WO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 395.B. Ammoniummanganowolframat. $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 12\text{WO}_3, 23\text{H}_2\text{O}$: 396.C. Wolfram-mangansulfid. MnWS_2 ? : 396.D. Manganoborowolframat. $2\text{MnO}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$: 396.E. Kaliummanganowolframat. $3\text{K}_2\text{O}, 2\text{MnO}, 12\text{WO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$: 396.F. Natriummanganoparawolframat. $3\text{Na}_2\text{O}, 3\text{MnO}, 14\text{WO}_3, 36\text{H}_2\text{O}$: 396.G. $3\text{Na}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 5\text{WO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$: 396.H. Natriummanganopyrophosphorwolframat. $6\text{Na}_2\text{O}, 3\text{MnO}, \text{P}_2\text{O}_5, 14\text{WO}_3, 36\text{H}_2\text{O}$: 397.I. Ammoniumnatriummanganopyrophosphorwolframat. $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{Na}_2\text{O}, 6\text{MnO}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 28\text{WO}_3, 43\text{H}_2\text{O}$: 397.**Mangan und Molybdän.**

A. Legierung: 397, 1116.

a) Mn_2Mo : 1116.b) Mn_2Mo : 1117.c) Mn_2Mo : 1117.d) MnMo : 1117.e) MnMo_2 : 1117.

B. Manganomolybdat.

a) Normales. MnMoO_4 .

a) Wasserfrei: 397.

b) Mit 1 Mol. H_2O : 397.c) Mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 398.d) Mit 10 Mol. H_2O : 398.

C. Saure Ammoniummanganomolybdate.

a) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}, 3\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 398.b) $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{MnO}, 6\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$: 398.c) $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MnO}, 6\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$: 398.d) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MnO}, 12\text{MoO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$: 399.D. Natriummanganomolybdat. $2\text{Na}_2\text{O}, \text{MnO}, 6\text{MoO}_3, 19\text{H}_2\text{O}$: 399.

E. Permanganomolybdate.

Geschichtliches und Theoretisches: 399.

I. Manganomolybdänsäure. (?)

a) $2\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ (?): 400.b) $\text{MnO}_2, 12\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (?): 400.

II. Ammoniumpermanganomolybdate und Ammoniummanganopermanganomolybdate.

a) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}_2, 7\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 400.b) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3$.a) Mit 6 Mol. H_2O : 400.b) Mit 7 Mol. H_2O : 400.c) Mit 8 Mol. H_2O : 401.c) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3$, mit 6 oder 7 H_2O : 401.d) $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 401.e) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 402.f) $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}_2, 11\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$: 402.g) $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}, \text{MnO}_2, 11\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 402.h) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}_2, 12\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$?: 402.i) $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 16\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ (?): 403.

III. Kaliumpermanganomolybdate und Kaliummanganopermanganomolybdate.

a) $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 8\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 403.b) $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 8\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 403.c) $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 403.c) $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MnO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$: 1118.d) a) $2\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 404.b) $3[\text{K}_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 404.c) $3[\text{K}_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$: 1118.e) $4[\text{K}_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 11\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$: 404.f) $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 12\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$: 404.

IV. Kaliumammoniumpermanganomolybdate und Kaliumammoniummanganopermanganomolybdate.

a) $3[\text{K}_2, (\text{NH}_4)_2] \text{O}, \text{MnO}_2, 8\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$: 405.b) $3[\text{K}_2, (\text{NH}_4)_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$: 406.c) $\text{K}_2\text{O}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 406.d) $3[\text{K}_2, (\text{NH}_4)_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3$, mit 6 oder 10 H_2O : 406.e) $4[\text{K}_2, (\text{NH}_4)_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 406.

V. Natriumpermanganomolybdate und Natriummanganopermanganomolybdate.

a) $3\text{Na}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 12\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$: 406.

b) Salz von STRUVE: 407.

c) $3(\text{Na}_2, \text{Mn}) \text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$: 407.d) $3(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Mn}) \text{O}, \text{MnO}_2, 8\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$: 407.

- a) $\text{AsCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: 514, 1125.
 b) Arsentrichlorid-Chinolin: 514.
 c) $\text{AsJ}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: 514.

Arsen und Kalium.

- I. Kaliumarsenide: 514.
 a) K_3As : 515.
 b) K_2As_2 : 515.
 II. Kalium, Arsen und Sauerstoff.
 A. Kaliumarsenite.
 a) K_3AsO_3 : 515.
 b) $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$: 515.
 c) KAsO_3 (?): 515.
 d) $\text{K}_4\text{As}_5\text{O}_{11}, 3\text{H}_2\text{O}$ (?): 515.
 e) $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$: 515.
 B. Kaliumarsenate.
 a) K_3AsO_4 : 516.
 b) $\text{K}_2\text{HASO}_4, \text{H}_2\text{O}$: 516.
 c) KH_2AsO_4 .
 α) Wasserfrei: 516.
 β) Mit 1 Mol. H_2O : 517.
 III. Kalium, Arsen und Stickstoff. Kaliumarsenid-Ammoniak.
 a) $\text{K}_3\text{As.NH}_3$: 517.
 b) $\text{K}_2\text{As}_2\text{NH}_3$: 517.
 IV. Kalium, Arsen und Schwefel.
 A. Kaliumsulfarsenite.
 a) $\text{K}_2\text{As}_2\text{S}_3$ (?): 518.
 b) $\text{K}_4\text{As}_3\text{S}_6$ (?): 518.
 c) $\text{K}_2\text{As}_2\text{S}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 518.
 d) $\text{KAsS}_2, 2.5\text{H}_2\text{O}$: 518.
 e) $\text{KAs}_2\text{S}_5, \text{H}_2\text{O}$: 518.
 B. Kaliumsulfarsenate.
 a) $\text{K}_2\text{As}_2\text{S}_5, \text{H}_2\text{O}$: 519.
 b) $\text{K}_4\text{As}_3\text{S}_6$: 519.
 c) KAsS_2 : 519.
 C. Kaliumsulfoxyarsenate.
 a) $\text{K}_2\text{AsOS}_3, 7\text{H}_2\text{O}$: 519.
 b) $\text{K}_2\text{AsO}_3\text{S}_2, \text{H}_2\text{O}$: 519.
 c) Kaliummonosulfoxyarsenate.
 α) $\text{K}_2\text{AsO}_3\text{S}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 519.
 β) $\text{K}_2\text{HASO}_3, 2.5\text{H}_2\text{O}$: 520.
 γ) $\text{KH}_2\text{AsO}_3, \text{H}_2\text{O}$: 520.
 D. $\text{K}_2\text{AsO}_3, 10\text{K}_2\text{SO}_4$: 520.
 E. Kaliumarsensulfate.
 a) $2\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 521.
 b) $5\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 8\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 521.
 V. Kalium, Arsen und Selen.
 A. $\text{KAsSe}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 521.
 B. $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_5\text{Se}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 522.
 C. Kaliumarsenselenate.
 a) $2\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 522.
 b) $3.5\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 5\text{SeO}_3, 5.5\text{H}_2\text{O}$: 522.
 VI. Kalium, Arsen, Schwefel und Selen.
 $3\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{Se}_3, 12\text{H}_2\text{O}$: 522.
 VII. Kalium, Arsen und Halogene.
 A. Kaliumfluorid-Arsenpentafluorid.
 a) $2(\text{KFl}, \text{AsFl}_5), \text{H}_2\text{O}$: 523.
 b) $2\text{KFl}, \text{AsFl}_5, \text{H}_2\text{O}$: 523.
 B. $\text{KFl}, \text{AsOFl}_2, \text{H}_2\text{O}$: 523.
 C. $(2\text{KFl}, \text{AsFl}_5), (2\text{KFl}, \text{AsOFl}_2), 3\text{H}_2\text{O}$: 524.
 D. Kaliumchlorid-Arsentrioxyd.
 a) $\text{KCl}, \text{As}_2\text{O}_3$: 524.
 b) $\text{KCl}, 2\text{As}_2\text{O}_3$: 524.
 E. $\text{KBr}, 2\text{As}_2\text{O}_3$: 524.

F. Kaliumjodid-Arsentrioxyd.

- a) $\text{KJ}, \text{As}_2\text{O}_3$: 525.
 b) $\text{KJ}, 2\text{As}_2\text{O}_3$: 525.

G. Saures Kaliumarsenit mit Kaliumjodid (?).

- a) $2\text{KOH}, 3\text{As}_2\text{O}_3, 2\text{KJ}$: 525.
 b) $6\text{KOH}, 3\text{As}_2\text{O}_3, 2\text{KJ}$: 525.

VIII. Kalium, Arsen und Kohlenstoff.

- A. Kaliumarsenosooxalat: 526.
 B. Kaliumtartrarsenit: 526.
 C. Kaliumtartrarsenat: 526.

Arsen und Rubidium.**I. Rubidium, Arsen und Sauerstoff.**

- A. Rubidiumarsenit. RbAsO_2 : 1125.

B. Rubidiumarsenate.

- a) $\text{Rb}_2\text{AsO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$: 1125.
 b) $\text{Rb}_2\text{HASO}_4, \text{H}_2\text{O}$: 1125.
 c) RbH_2AsO_4 : 1125.

I. Rubidium, Arsen und Selen.

- $2\text{Rb}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 527.

II. Rubidium, Arsen und Halogene.

- A. $3\text{RbCl}, 2\text{AsCl}_3$: 527.
 B. $\text{RbCl}, \text{As}_2\text{O}_3$: 527.
 C. $3\text{RbBr}, 2\text{AsBr}_3$: 527.
 D. $\text{RbBr}, \text{As}_2\text{O}_3$: 528.
 E. $3\text{RbJ}, 2\text{AsJ}_3$: 528.
 F. $\text{RbJ}, \text{As}_2\text{O}_3$: 528.

Arsen und Cäsium.**A. $3\text{CsCl}, 2\text{AsCl}_3$: 528.****B. $\text{CsCl}, \text{As}_2\text{O}_3$: 528.****C. $3\text{CsBr}, 2\text{AsBr}_3$: 529.****D. $\text{CsBr}, \text{As}_2\text{O}_3$: 529.****E. $3\text{CsJ}, 2\text{AsJ}_3$: 529.****F. $\text{CsJ}, \text{As}_2\text{O}_3$: 529.****Arsen und Lithium.****A. Li_2As : 529.****B. Lithiumarsenate.**

- a) Li_2AsO_4 mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O oder wasserfrei: 530.
 b) $\text{LiH}_2\text{AsO}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 530.

C. Lithiumsulfarsenite: 530.**D. Lithiumsulfarsenate.**

- a) $\text{Li}_2\text{As}_2\text{S}_5, \text{nH}_2\text{O}$: 530.
 b) Lithiumpyrosulfarsenat: 530.
 c) Lithiummetasulfarsenat: 530.

E. $\text{Li}_2\text{As}_2\text{O}_3, 3.5\text{H}_2\text{O}$: 530.**Arsen und Natrium.****I. Natriumarsenid.**

- a) Allgemeines: 531.
 b) Na_2As : 531.

II. Natrium, Arsen und Sauerstoff.**A. Natriumarsenite: 531.**

- a) Na_2AsO_3 ?: 532.
 b) $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_5$ und NaAsO_3 : 532.

B. Natriumarsenate: 532, 1126.

- a) Na_2AsO_4 .
 α) Wasserfrei: 532.
 β) Hydrate.
 1. Mit 4.5 Mol. H_2O : 532.
 2. Mit 10 Mol. H_2O : 532.
 3. Mit 12 Mol. H_2O : 533.
 γ) Wässrige Lösung: 533.
 b) Na_2HASO_4 .

- a) Mit 7 Mol. H_2O : 533.
 β) Mit 12 Mol. H_2O : 534.
 c) $Na_3H_2(AsO_4)_3 \cdot 3H_2O$: 535.
 d) NaH_2AsO_4 .
 α) Mit 1 Mol. H_2O : 535.
 β) Mit 2 Mol. H_2O : 535.
 γ) Wässrige Lösung: 535.
 e) $NaAsO_4$: 1126.
 c) $Na_3As_3O_{17} \cdot 21H_2O$: 535.
- III. Natrium, Arsen und Stickstoff.
 A. $Na_3As_3NH_3$: 536.
 B. Ammoniumnatriumarsenate.
 a) $(NH_4)NaHAsO_4 \cdot 4H_2O$: 536.
 b) $(NH_4)_2NaAsO_4 \cdot 4H_2O$: 536.
 c) $Na_3(NH_4)_3H_2(AsO_4)_4 \cdot 6H_2O$: 536.
- IV. Natrium, Arsen und Schwefel.
 A. Natriumsulfarsenite.
 a) $Na_3As_3S_3$: 536.
 b) $Na_4As_3S_7$: 536.
 c) $NaAsS_2$ mit 0.5 oder 1.5 Mol. H_2O : 536.
 d) $Na_2As_3S_7 \cdot 6H_2O$: 537.
 e) $NaAs_2S_5 \cdot 4H_2O$: 537.
 B. Natriumsulfarsenate.
 a) $Na_3As_3S_4$ mit 8 oder 9 Mol. H_2O : 537.
 b) $Na_4As_3S_7$: 539.
 c) $NaAsS_3$: 539.
 C. Natriumsulfoxarsenit.
 $Na_3As_3O_3S_4 \cdot 40H_2O$: 539.
 D. Natriumsulfoxarsenate.
 a) $Na_3As_3OS_2 \cdot 11H_2O$: 539.
 b) $Na_3As_3O_3S_2 \cdot 10H_2O$: 540.
 c) Natriummonosulfoxarsenate.
 α) $Na_2As_3O_3S \cdot 12H_2O$: 541.
 β) $Na_2HAs_3O_3S \cdot 8H_2O$: 542.
 γ) $NaH_2As_3O_3S$: 542.
 d) Natriumsulfoxarsenate fraglicher Natur.
 α) $Na_3As_3O_3S_2 \cdot 48H_2O$: 543.
 β) $Na_3As_3O_3S_2 \cdot 24H_2O$: 543.
 E. $2Na_2O \cdot As_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$: 543.
 F. $Na_3As_3S_4 \cdot (NH_4)_3As_3S_4$: 543.
- V. Natrium, Arsen und Selen.
 A. $Na_3As_3Se_3 \cdot 3H_2O$: 543.
 B. $Na_3As_3Se_3 \cdot 9H_2O$: 544.
 C. Natriumselenoxyarsenate.
 a) $Na_3As_3O_3Se \cdot 12H_2O$: 544.
 b) $3Na_2Se \cdot 3Na_2O \cdot As_2O_3 \cdot 50H_2O$: 545.
- VI. Natrium, Arsen, Schwefel und Selen.
 A. Natriumsulfoselenarsenate.
 a) 1
 b) 1
 c) 1
 d) 1
 e) 1
 f) 1
 B. Nat
 a) 1
 b) 1
 c) 1
 d) 1
 e) 1
- VII. Natrium, Arsen und Halogene.
 A. $2Na_3As_3O_4 \cdot NaF \cdot 19H_2O$: 548.
- B. $NaBr \cdot 2As_2O_3$: 548.
 C. $NaJ \cdot 2As_2O_3$: 548.
- VIII. Natrium, Arsen und Kohlenstoff.
 A. Natriumtartrarsenit: 549, 1126.
 B. Natriumtartrarsenat: 549.
- IX. Kaliumnatriumarsenate.
 A. $KNaHAsO_4 \cdot 7H_2O$: 549.
 B. $K_2Na_2H_2(AsO_4)_4 \cdot 9H_2O$: 549.
- X. Kaliumnatriumarsenate: 549.
- Arsen und Baryum.
 I. Ba_3As_3 : 550.
- II. Baryum, Arsen und Sauerstoff.
 A. Baryumarsenite.
 a) Baryumorthoarsenit.
 α) $Ba_3(AsO_3)_3$: 550.
 β) $BaH_2(AsO_3)_2 \cdot 24H_2O$: 550.
 b) $Ba_3As_3O_9 \cdot xH_2O$: 550.
 c) $Ba(AsO_3)_2$: 551.
 d) $BaAs_2O_7$: 551.
 B. Baryumarsenate.
 a) $Ba_3(AsO_4)_3$ (mit H_2O ?) : 551.
 b) $BaHAsO_4 \cdot H_2O$: 552.
 c) $BaH_2(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$: 554.
- III. Ammoniumbaryumarsenat. $(NH_4)_2BaAsO_4 \cdot 0.5H_2O$: 554.
- IV. Baryum, Arsen und Schwefel.
 A. Baryumsulfarsenite.
 a) $Ba_3(As_3S_3)_3 \cdot 14H_2O$: 554.
 b) $Ba_3As_3S_3$.
 α) Mit 5 Mol. H_2O : 555.
 β) Mit 15 Mol. H_2O : 555.
 c) $Ba(As_3S_3)_2 \cdot 2H_2O$: 555.
 d) $BaAs_3S_3$: 555.
 B. Baryumsulfarsenate.
 a) $Ba_3(As_3S_4)_3$: 555.
 b) $Ba_3As_3S_7$: 556.
 c) $Ba(As_3S_7)_2$: 556.
 C. $Ba_3(As_3S_4)_3 \cdot Ba_3As_3S_7 \cdot 8H_2O$: 556.
 D. $Ba_3As_3O_3S_2 \cdot 6H_2O$: 556.
 E. Baryumsulfoxarsenate.
 a) $Ba_3(As_3O_3S)_3$ mit 4 oder 6 Mol. H_2O : 556.
 b) Baryummonosulfoxarsenate.
 α) $Ba_2(As_3O_3S)_2 \cdot 6H_2O$: 556.
 β) $BaHAs_3O_3S \cdot 10H_2O$: 557.
- V. Baryum, Arsen und Halogene.
 A. $Ba_3(AsO_4)_3 \cdot F$: 557.
 B. $Ba_3(AsO_4)_3 \cdot Cl$: 557.
 C. Baryumbromid-Arsenitrioxyd: 557.
 D. $Ba_3(AsO_4)_3 \cdot Br$: 557.
 E. $Ba_3As_3O_3 \cdot 8H_2O$: 557.
 F. $Ba_3(AsO_4)_3 \cdot J$: 557.
- VI. Baryumtartrarsenit: 558.
- VII. Baryum, Arsen und Alkalimetalle.
 A. Kaliumverbindungen.

- A. Strontiumarsenite.
 a) $\text{Sr}_2(\text{AsO}_3)_2$? : 560.
 b) $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 560.
 c) $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_9$: 560.
 d) $\text{Sr}(\text{AsO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 560.
- B. Strontiumarsenate.
 a) $\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_2$: 560.
 b) SrHAsO_4 wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O : 561.
 c) $\text{SrH}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 562.
- III. Ammoniumstrontiumarsenat. $(\text{NH}_4)_2\text{SrAsO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 562.
- IV. Strontium, Arsen und Schwefel.
 A. Strontiumsulfarsenite.
 a) $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 562.
 b) $\text{Sr}(\text{AsS}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: 562.
 B. Strontiumsulfarsenate.
 a) $\text{Sr}_2(\text{AsS}_4)_2$: 562.
 b) Strontiumpyrosulfarsenat : 562.
 c) $\text{Sr}_2(\text{AsS}_4)_2 \cdot \text{Sr}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 562.
 D. Ammoniumstrontiummonosulfoxyarsenat. $(\text{NH}_4)_2\text{SrAsO}_3\text{S}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 563.
- V. Strontium, Arsen und Halogene.
 A. $\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{F}$: 563.
 B. $\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{Cl}$: 563.
 C. Strontiumbromid-Arsentrioxyd : 563.
 D. $\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{Br}$: 563.
 E. $\text{SrJ}_2 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 563.
 F. $\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{J}$: 563.
- VI. Strontium, Arsen und Kohlenstoff.
 A. Strontiumtartrarsenit : 564.
 B. Strontiumtartrarsenit-Ammoniumnitrat : 564.
- VII. Strontium, Arsen und Alkalimetalle.
 A. K_2SrAsO_4 : 564.
 B. NaSrAsO_4 wasserfrei, sowie mit 1 oder 9 Mol. H_2O : 564.
 C. $\text{NaSrAsOS}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 565.

Arsen und Calcium.

- I. Ca_2As_2 : 565.
- II. Calcium, Arsen und Sauerstoff.
 A. Calciumarsenite.
 a) Calciumorthoarsenite.
 α) $\text{Ca}_2(\text{AsO}_3)_2$: 566.
 β) $\text{CaH}_2(\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 566.
 b) $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$: 567.
 c) $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 567.
 d) $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$: 568.
 e) Saure Arsenite : 568.
 B. Calciumarsenate.
 a) $6\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 568.
 b) $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 568, 1126.
 c) CaHAsO_4 mit H_2O : 568.
 d) $\text{CaH}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 570.
- III. Ammoniumcalciumarsenat. $(\text{NH}_4)_2\text{CaAsO}_4$ mit H_2O : 570.
- IV. Calcium, Arsen und Schwefel.
 A. Calciumsulfarsenite.
 a) $\text{Ca}_2(\text{AsS}_3)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 571.
 b) $\text{Ca}_2(\text{AsS}_3)_2 \cdot 4\text{CaS} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$: 572.
 c) $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (?) : 572.
 d) $\text{Ca}(\text{AsS}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 572.
 e) $\text{CaAs}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 572.
 f) $\text{Ca}(\text{As}_2\text{S}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 572.
 B. Calciumsulfarsenate.

- a) $\text{Ca}_2(\text{AsS}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$: 573.
 b) CaAs_2S_7 : 573.
 c) $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{S}_{11} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 573.
 C. $\text{Ca}_2(\text{AsOS}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$: 573.
- V. Calcium, Arsen und Halogene.
 A. $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2\text{F}$: 573.
 B. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}$: 573.
 C. $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2\text{Cl}$: 574.
 D. $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{ClF})$: 574.
 E. $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2\text{Br}$: 574.
 F. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7\text{Br}$: 574.
 G. $\text{CaJ}_2 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 574.
 H. $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2\text{J}$: 574.
- VI. Calciumtartrarsenit : 574.
- VII. Calcium, Arsen und Alkalimetalle.
 A. KCaAsO_4 : 575.
 B. Natriumcalciumarsenate.
 a) NaCaAsO_4 : 575.
 b) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_{21}$: 575.

Arsen und Magnesium.

- I. Magnesiumarsenid : 575.
- II. Magnesium, Arsen und Sauerstoff.
 A. Magnesiumarsenite.
 a) $\text{Mg}_2(\text{AsO}_3)_2$ mit H_2O : 575.
 b) $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 576.
 c) $3\text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ mit H_2O : 576.
 B. Magnesiumarsenate.
 a) $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_2$ mit 7, 8, 10 und 22 Mol. H_2O : 577.
 b) MgHAsO_4 mit 0.5, 5, 6.5 oder 7 Mol. H_2O : 577.
 c) $\text{MgH}_2(\text{AsO}_4)_2$: 578.
- III. Ammoniummagnesiumarsenat. $(\text{NH}_4)_2\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 578.
- IV. Magnesium, Arsen und Schwefel.
 A. Magnesiumsulfarsenite.
 a) $\text{Mg}_2(\text{AsS}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 580.
 b) $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 580.
 c) $\text{Mg}(\text{AsS}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 580.
 B. Magnesiumsulfarsenate.
 a) $\text{Mg}_2(\text{AsS}_4)_2$: 580.
 b) $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{S}_{11} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: 581.
 c) $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{S}_7$: 581.
 C. $(\text{NH}_4)_2\text{MgAsS}_4$ (?) : 581.
- V. Magnesium, Arsen und Halogene.
 A. $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_2\text{F}$: 581.
 B. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}$: 581.
 C. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7(\text{FCl})$: 581.
 D. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7\text{Br}$: 581.
 E. $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 581.
- VI. Magnesium, Arsen und Alkalimetalle.
 A. Kaliummagnesiumarsenate.
 a) KMgAsO_4 wasserfrei oder mit 7 Mol. H_2O : 581.
 b) $\text{KMg}_2\text{H}(\text{AsO}_4)_2$ mit H_2O : 582.
 c) $\text{KMg}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 582.
 d) $\text{K}_4\text{Mg}_4\text{As}_4\text{O}_{21}$: 582.
 B. Natriummagnesiumarsenate.
 a) NaMgAsO_4 wasserfrei oder mit 9 Mol. H_2O : 583.
 b) $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{As}_4\text{O}_{21}$: 583.
 C. Kaliumnatriummagnesiumarsenat. $\text{KNaMg}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: 583.
- VII. Calciummagnesiumarsenate : 585.

Arsen und Beryllium.

- A. Berylliumarsenid: 588.
- B. Berylliumarsenat: 588.
- C. Berylliumsulfarsenit und -sulfarsenat: 584.
- D. $\text{Be}_2, 3\text{As}_2\text{O}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 584.

Arsen und Aluminium.

- A. Aluminiumarsenid: 584.
- B. AlAsO_4 : 584.
- C. Aluminiumarsenate.
 - a) AlAsO_4 : 584..
 - b) Dialuminiumarsenat?: 584.
 - c) Saures Aluminiumarsenat: 584.
 - d) $\text{Al}_2\text{As}_2\text{O}_7$: 584.
- D. $\text{Al}_2, 6\text{As}_2\text{O}_3, 16\text{H}_2\text{O}$: 584.
- E. $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$: 585.
- F. $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$: 585.
- G. Fluornatriumaluminiumarsenat: 585.

Arsen und Titan.

- A. $(\text{TiO})_2\text{As}_2\text{O}_{11}$: 585.
- B. Titanylarsenat: 585.

Arsen und Silicium.

- A. AsSi_2 : 586, 1126.
- B. Arsenitsodalith: 586.
- C. Arsenatsodalith: 586.

Arsen und Chrom.

- I. Arsen, Chrom und Sauerstoff.
 - A. Chromiarsenit: 587.
 - B. Chromiarsenat: 587.
- II. Arsen, Chrom und Stickstoff.
 - Ammoniumarsenchromate
 - A. Allgemeines über die Arsenchromate: 587.
 - B. Bildungsweisen und Eigenschaften.
 - 1. Verbindungen $2\text{R}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3$: 588.
 - 2. Verbindungen $3\text{R}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 8\text{CrO}_3$: 588.
 - C. Spezielles.
 - a) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$: 589.
 - b) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 8\text{CrO}_3$: 589.

III. Arsen, Chrom und Schwefel.

- A. Chromisulfarsenit: 590.
- B. Chromisulfarsenat: 590.

IV. Arsen, Chrom und Kalium.

- A. Verbindung von dreiwertigem Chrom. $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$: 590.
- B. Verbindung mit sechswertigem Chrom. $2\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3$ wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O : 590.
- C. Verbindungen von fraglicher Zusammensetzung.
 - a) Einwirkungsprodukt von einer wässrigen Lösung von As_2O_3 auf K_2CrO_4 : 591.
 - b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{As}_2\text{O}_{10}, 12\text{H}_2\text{O}$: 591.
 - c) $\text{K}_7\text{Cr}_6\text{As}_3\text{O}_{32}, 24\text{H}_2\text{O}$: 591.
 - d) $\text{K}_4\text{H}_6\text{Cr}_3\text{As}_3\text{O}_{16}$: 591.

V. Arsen, Chrom und Natrium.

- A. Natriumchromiarsenat. $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$: 592.
- B. $2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3$: 592.

Arsen und Wolfram.

- I. WAs_2 : 592.

II. Arsen, Wolfram und Sauerstoff.

- A. Allgemeines.
 - a) Arsenosowolframat: 593.
 - b) Arsenwolframat: 593.
 - c) Arsenosoarsenwolframat: 594.
- B. Arsenwolframsäuren.
 - a) $\text{As}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 594.
 - b) $\text{As}_2\text{O}_3, 18\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$: 595.

III. Arsen, Wolfram und Stickstoff.

- A. Ammoniumarsenosowolfrat: 595.
- B. Ammoniumarsenwolframat.
 - a) $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 6\text{WO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 595.
 - b) $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 14\text{WO}_3, 17\text{H}_2\text{O}$: 595.
 - c) $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 17\text{WO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 596.
 - d) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 18\text{WO}_3$ mit 14 oder 18 Mol. H_2O : 596.
 - e) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 21\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$: 596.
 - f) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 24\text{WO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$: 597.

IV. W_2AsCl_6 : 597.**V. Arsen, Wolfram und Kallium.**

- A. Kaliumarsenwolframat.
 - a) $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 6\text{WO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 597.
 - b) $5\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 17\text{WO}_3, 22\text{H}_2\text{O}$: 597.
 - c) $8\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 18\text{WO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 597.
- B. Kaliumarsenosowolframat: 597.
- C. Kaliumarsenosophosphorwolframat.
 - a) $10\text{K}_2\text{O}, 14\text{As}_2\text{O}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5, 82\text{WO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$: 598.
 - b) $7\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{P}_2\text{O}_5, 60\text{WO}_3, 55\text{H}_2\text{O}$: 598.

VI. Arsen, Wolfram und Natrium.

- A. Natriumarsenosowolframat: 598.
- B. Natriumarsenwolframat.
 - a) $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 8\text{WO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$: 598.
 - b) $8\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 18\text{WO}_3, n\text{H}_2\text{O}$: 598.
- C. $5\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5, 12\text{WO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$: 598.

VII. Arsen, Wolfram und Baryum.

- A. $4\text{BaO}, \text{As}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$: 599.
- B. $7\text{BaO}, \text{As}_2\text{O}_3, 22\text{WO}_3, 54\text{H}_2\text{O}$: 599.

Arsen und Molybdän.**I. Arsen, Molybdän und Sauerstoff.**

- A. Arsensaures Molybdänsesquioxid: 599.
- B. Arsensaures Molybdändioxyd.
 - a) Sekundäres?: 599.
 - b) Primäres?: 599.
- C. Arsen und sechswertiges Molybdän.
 - a) Allgemeines: 599.
 - b) Arsenmolybdänsäuren.
 - a) $\text{As}_2\text{O}_3, 6\text{MoO}_3$ mit 10 oder 18 Mol. H_2O .
 - I. Bildung: 602.
 - II. Darstellung: 602.
 - III. Hydrate.
 - 1. Mit 10 Mol. H_2O : 602.
 - 2. Mit 18 Mol. H_2O : 602.
 - IV. Verhalten der wässrigen Lösung gegen Reagentien: 603.
 - V. Konstitution: 603.
 - VI. Salze: 603.

- f) $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$ mit 28 oder 38 Mol. H_2O .
 I. Bildung: 605.
 II. Darstellung: 606.
 III. Hydrate.
 1. Mit 28 Mol. H_2O : 605.
 2. Mit 38 Mol. H_2O : 606.
 IV. Verhalten der wässrigen Lösung gegen Reagentien: 606.
 V. Konstitution: 606.
 VI. Salze: 606.
- III. Arsen, Molybdän und Stickstoff.**
 A. Ammoniumarsenosomolybdat.
 $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{As}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 24\text{H}_2\text{O}$: 608.
 B. Ammoniumarsenmolybdate.
 a) $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3$ mit H_2O : 608.
 b) 2) : 1
 c) 2) :
 d) 3) :
 e) 2) :
 f) 12 :
 g) 3) :
 h) 4) :
 i) 7) :
 j) $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 16\text{MoO}_3$ mit 5, 9 oder 12 Mol. H_2O : 610.
 k) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 17\text{H}_2\text{O}$: 610.
 l) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 611.
 m) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$: 611.
- III. Arsen, Molybdän und Schwefel.**
 A. Allgemeines: 612.
 B. Arsentrisulfid-Molybdäntrisulfid: 612.
 C. $2(\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3, 2\text{MoS}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 613.
- IV. Arsen, Molybdän und Kalium.**
 A. Kaliumarsenmolybdate.
 a) $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 613.
 b) $2\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$ mit 5 oder 8 Mol. H_2O : 614.
 c) $2\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ mit H_2O : 614.
 d) $5\text{K}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3$ mit H_2O : 614.
4.
 615.
 615.
 615.
 615.
- B.**
 a) $2\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3, 2\text{MoS}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 616.
 b) $\text{KAsS}_2(\text{MoS}_2)_4\text{H}_2\text{O}$: 616.
 c) Oxymolybdate .
 d) O : 617.
 e) H_2O : 617.
 f) H_2O : 617.
 618.
 618.
- a) $\text{Ca}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$: 618.
 b) Salz der 18-Reihe: 618.
- VII. Lithiumarsenmolybdate.**
 a) $\text{Li}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 618.
 b) $3\text{Li}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 34\text{H}_2\text{O}$: 618.
- VIII. Arsen, Molybdän und Natrium.**
 A. Natriumarsenmolybdate.
 a) $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 619.
 b) $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$: 619.
 c) $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ mit H_2O : 619.
 d) $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$ mit 24 oder 30 Mol. H_2O : 620.
 B. Natriumsulfarsensulfomolybdate.
 a) $2\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3, 2\text{MoS}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 620.
 b) $\text{NaAsS}_2(\text{MoS}_2)_4\text{H}_2\text{O}$: 621.
 C. Natriumsulfarsensulfomolybdate.
 a) $\text{Na}_4\text{As}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}_9, 15\text{H}_2\text{O}$: 621.
 b) $\text{NaAsS}_2(\text{MoO}_4)_5\text{H}_2\text{O}$: 622.
- IX. Arsen, Molybdän und Baryum.**
 A. Baryumarsenosomolybdat.
 $3\text{BaO}, 2\text{As}_2\text{O}_5, 8\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$: 622.
 B. Baryumarsenmolybdate.
 a) $\text{BaO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 623.
 b) $3\text{BaO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$: 622.
 c) $3\text{BaO}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$: 623.
 C. $2\text{BaS}, \text{As}_2\text{S}_3, 2\text{MoS}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 622.
 D. $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}_9, 12\text{H}_2\text{O}$: 623.
- X. Strontiumarsenmolybdate.**
 a) $\text{SrO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 623.
 b) $3\text{SrO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$: 623.
 c) $3\text{SrO}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$: 623.
- XI. Calciumarsenmolybdate.**
 a) $\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 623.
 b) $3\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$: 623.
 c) $3\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$: 624.
- XII. Arsen, Molybdän und Magnesium.**
 A. Magnesiumarsenmolybdate.
 a) $\text{MgO}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$: 624.
 b) $3\text{MgO}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 36\text{H}_2\text{O}$: 624.
 B. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}_9, 16\text{H}_2\text{O}$: 624.
- Arsen und Vanadin.**
I. Arsen, Vanadin und Sauerstoff.
 A. Vanadylarsenat: 624.
 B. Vanadinarsenat.
 a) Allgemeines: 625.
 b) Spezielles.
 a) $5\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{As}_2\text{O}_5, 27\text{H}_2\text{O}$: 625.
 b) $6\text{V}_2\text{O}_5, 7\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$: 626.
 c) $\text{V}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 2$ oder 10).
 1. Darstellung: 628.
 2. Anhydrid: 628.
 3. Hydrate.
 a) Mit $2\text{H}_2\text{O}$: 626.
 b) Mit $10\text{H}_2\text{O}$: 626.
 4. Konstitution: 627.
 5. Vanadiummetallarsenate: 627.
- II. Arsen, Vanadin und Stickstoff.**
 A. Ammoniumvanadiumarsenate.
 a) $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$: 628.
 b) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$: 628.
 629.
- B. Ammoniumvanadylvanadinarsenate.**
 629.

nur von Arsen: 650. — γ) Prüfung auf Reinheit: 651.

B. Physikalische Eigenschaften: 651. — a) Rhomboedrisches: 652. — b) Schwarzes: 654. — c) Gelbes: 655. — d) Kolloidales: 655. — e) Explosives: 655. — f) Andere Modifikationen: 658.

E. Chemische Eigenschaften. a) Verhalten gegen H, O, H_2O , H_2O_2 und O_2 : 658. — b) Gegen N und N-Verbindungen: 659. — c) Gegen S und S-Verbindungen: 659. — d) Gegen Halogene u. Halogenverbindungen: 660, 1127. — e) Gegen B, P, As, Si u. deren Verbindungen: 660. — f) Gegen Metalle und deren Verbindungen: 660. — g) Verhalten als Anode: 661.

F. Atom- und Molekulargewicht. a) Atomgewicht: 661. — b) Molekulargewicht: 662.

G. Allgemeines über die Verb. des Sb. a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 662. — b) Spektrum: 663, 1127. — c) Physiologische und pharmakolog. Wirkung der Sb-Verbindungen: 663.

H. Analytisches: 664, 1127.

I. Verwendung der Sb und der Sb-Verbindungen: 667.

Antimon und Wasserstoff.

A. Fester Antimonwasserstoff (T): 667.

B. Antimonwasserstoff. SbH_3 : 667.

a) Bildung und Darstellung: 668. — b) Reinigung und Reindarstellung: 669. — c) Physikalische Eigenschaften: 669. — d) Zerfall in Antimon und Wasserstoff. a) Des flüssigen: 669. — β) Des gasförmigen. 1. Bei niedriger oder gewöhnlicher Temp.: 670. — 2. Explosiver Zerfall: 671. — 3. Zersetzung durch Hitze: 671. — e) Chemisches Verhalten. a) Gegen O: 672. — β) Gegen H_2O und H_2O_2 : 672. — γ) Gegen N und N-Verbindungen: 672. — δ) Gegen S und S-Verbindungen: 672. — e) Gegen Cl und Cl-Verbindungen: 672. — ζ) Gegen Br und J: 673. — η) Gegen B-, P- und Sb-Halogenide: 673. — θ) Gegen CO_2 , CS_2 und Merktan: 673. — i) Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde: 673. — j) Indifferente Lösungen: 674. — k) Gegen verschiedene, wirksame Schwermetallverbindungen: 674. — l) Gegen Hg-Verbindungen: 675. — m) Gegen Cu-Verbindungen: 676. — n) Gegen Ag-Verbindungen: 676. — f) Bestimmung der Zusammensetzung: 677.

Antimon und Sauerstoff.

A. Antimonoxyd?

a) Sb_2O_3 : 677.

b) Sb_2O_5 : 677.

B. Antimontrioxyd. Sb_2O_3 .

a) Geschichte: 678. — b) Bildung und Darstellung. a) Aus metallischem Sb: Durch Redukt. höherer Oxyde

mit SO_2 : 678. — γ) Aus Antimonsulfid:

678. — δ) Aus Salzen des Sb_2O_3 : 678.

— e) Prüfung: 679. — c) Physikalische

Eigenschaften. a) Des rhombischen:

679. — β) Des regulären: 680. — γ) Ge-

meinsame Eigenschaften von a) und

β): 680. — d) Chemisches Verhalten.

a) Gegen H, O und H_2O_2 : 680. —

β) Gegen HNO_3 : 680. — γ) Gegen S

und S-Verbindungen: 680. — δ) Gegen

Cl und Cl-Verbindungen: 681. —

e) Gegen B-, P- und Si-Verbin-

dungen: 681. — ζ) Gegen C und C-

Verbindungen: 681. — η) Gegen Metalle

und Metallverbindungen: 681. — e) Ver-

bindungen des Sb_2O_3 . a) Hydrate.

1. H_2SbO_3 . Orthoantimonige Säure: 682.

— 2. H_4SbO_7 . Pyroantimonige Säure:

682. — 3. H_3SbO_4 . Metaantimonige Säure:

682. — β) Salzartige Verbindungen des

Sb_2O_3 . I. Mit Säuren. A. Allgemeines:

682. — B. Verhalten der Salze des Sb_2O_3

mit Metalloiden in meist chlorwasser-

stoffsaurer Lösung. 1. Gegen Metalloide

und deren Verbindungen: 683. — 2. Gegen

Metalle: 683. — 3. Gegen Hydroxyde

und Karbonate: 683. — 4. Gegen andere

Salze: 684. — 5. Gegen organische Ver-

bindungen: 684. — II. Mit Basen. 1. All-

gemeines: 684. — 2. Verhalten in neu-

traler und alkal. Lösung: 685.

C. Antimontetroxyd. Sb_2O_4 .

a) Allgemeines: 686. — b) Bildung:

686. — c) Darstellung: 686. — d) Physi-

kalische Eigenschaften: 686. — e) Che-

misches Verhalten: 687. — f) $H_2Sb_2O_5$.

Antimontetroxydhydrat: 687.

D. Antimonpentoxyd. Sb_2O_5 .

a) Geschichtliches: 688.

b) Bildung und Darstellung: 688.

c) Physikalische Eigenschaften: 689.

d) Chemisches Verhalten.

a) Beim Glühen und gegen Metalloid-

verbindungen: 689.

β) Gegen Metallverbindungen: 689.

e) Hydrate des Sb_2O_5 .

I. In Wasser kaum lösl. Hydrate.

a) Mit 1 bis 4 Mol. H_2O : 690.

β) Mit 4,5 Mol. H_2O : 692.

γ) Mit 5 Mol. H_2O : 692.

δ) Mit 6 Mol. H_2O : 692.

II. Wasserlösliche Modifikationen der

Antimonsäure.

a) Sog. Triantimonsäure: 692.

β) Sog. Tetraantimonsäure: 692.

γ) Wasserlösliche Antimonsäure

von Sanderens: 693.

f) Verbindungen der Antimonsäure.

a) Mit Säuren: 694.

β) Mit Basen.

1. Charakter und Zus. der Anti-

monate: 694.

2. Bildungsweisen: 695.

3. Physikalische Eigenschaften:

695.

4. Chemisches Verhalten.

- b) $\text{SbCl}_3, 2\text{NH}_3$: 754.
 c) $\text{SbCl}_3, 3\text{NH}_3$: 754.
- B. Ammoniumchlorid-Antimontrichloride.
 a) $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3$: 754.
 b) $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3$: 754.
- C. Doppelverbindungen, welche SbCl_3 enthalten.
 a) $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3$: 754.
 b) $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3$; $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3$: 754.
- D. Antimonpentachlorid-Ammoniak.
 a) $\text{SbCl}_5, 3\text{NH}_3$: 754.
 b) $\text{SbCl}_5, 4\text{NH}_3$: 755.
 c) $\text{SbCl}_5, 6\text{NH}_3$: 755.
- E. Ammoniumchlorid-Antimonpentachlorid und ähnl. Verbindungen.
 a) $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_5$.
 α) Wasserfrei: 755.
 β) Mit 1 Mol. H_2O (Ammoniummetachlorantimonat): 755.
 b) $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_5$: 755.
 c) $4\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_5$: 755.
 d) $\text{HSbCl}_6, 2\text{NH}_3$: 755.
- F. Antimontrichlorid und Stickstoffdioxyd: 756.
- G. Antimonpentachlorid und Oxyde oder Oxychloride des Stickstoffs.
 a) $2\text{SbCl}_5, \text{NO}$: 756.
 b) $3\text{SbCl}_5, 2\text{NO}_2$: 756.
 c) $\text{SbCl}_5, \text{NOCl}$: 756.
 d) $2\text{SbCl}_5, 5\text{NOCl}$: 756.
- IV. Antimon, Chlor und Schwefel.
 A. $\text{SbCl}_3, \text{SbCl}_5$: 757.
 B. Sulfochloride des dreiwertigen Sb.
 a) $\text{SbSCl}_2, 7\text{SbCl}_3$: 757.
 b) SbSCl oder $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$: 757.
 c) $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$: 758.
 d) $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$: 758.
 C. Sulfochlorid des fünfwertigen Sb. SbSCl_5 : 758.
 D. $\text{SbCl}_5, \text{N}_2\text{S}_4$: 1130.
- V. Antimon, Chlor und Selen.
 A. $\text{SbCl}_5, \text{SeCl}_4$: 758.
 B. $\text{SbCl}_5, \text{SeOCl}_2$: 758.
- VI. Antimon, Chlor und Fluor.
 A. SbF_3Cl_2 : 759.
 B. $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbF}_3$: 759.
- Antimon und Brom.**
- A. Antimontribromid. SbBr_3 : 759.
 B. Antimonpentabromid. SbBr_5 : 760.
 C. Bromantimonsäuren.
 a) Allgemeines: 760.
 b) $\text{HSbBr}_6, 8\text{H}_2\text{O}$. (Metabromantimonsäure): 760.
 c) Metabromantimonate: 761.
- D. Antimonoxybromide.
 a) SbOBr oder $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$: 761.
 b) $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$: 761.
- E. Ammoniumbromid mit Antimontribromid.
 a) $7\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{SbBr}_3$: 761.
 b) $3\text{NH}_4\text{Br}, 2\text{SbBr}_3$: 761.

F. Ammoniummetabromantimonat. NH_4SbBr_6 , H_2O oder $\text{NH}_4\text{Br}, \text{SbBr}_3, \text{H}_2\text{O}$: 761.
 G. SbF_3Br : 1130.

Antimon und Jod.

I. Antimonjodide.

A. SbJ_3 . Antimontrijodid.

- a) Bildung und Darstellung: 762.
 b) Physikalische Eigenschaften.
 α) Trigonaes: 762.
 β) Rhombisches: 763.
 γ) Monoklines: 764.
 c) Chemisches Verhalten: 764.

B. SbJ_5 . Antimonpentajodid (?): 765.

II. Antimonoxyjodide.

A. SbOJ oder $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{J}_2$: 765.

B. $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{J}_2$: 765.

C. Einwirkungsprodukt von Wasser auf SbJ_3 : 766.

III. Antimon, Jod und Stickstoff.

Ammoniumjodid-Antimontrijodide.

- a) $3\text{NH}_4\text{J}, 4\text{SbJ}_3, 9\text{H}_2\text{O}$: 766.
 b) $\text{NH}_4\text{J}, \text{SbJ}_3, 2\text{H}_2\text{O}$: 766.
 c) $3\text{NH}_4\text{J}, 2\text{SbJ}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 767.
 d) $4\text{NH}_4\text{J}, \text{SbJ}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 767.

IV. Antimon, Jod und Schwefel.

A. SbSJ oder $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{J}_4$. (Antimon-sulfojodid): 767.

B. Sulfojodide fraglicher Zusammensetzung: 767.

V. Antimon, Jod und Fluor.

A. SbF_3J : 1130.

B. $(\text{SbF}_3)_2\text{J}$: 1130.

Antimon und Phosphor.

A. Antimonphosphid. SbP : 768.

B. Antimonphosphit, Saures. $\text{SbO}_2\text{H}_2\text{PO}_3$: 768.

C. Antimonphosphate: 768.

D. Antimonpyrophosphat: 768.

E. Antimonsulphosphat. SbPS_4 : 769.

F. Antimonpentachlorid-Phosphorpentachlorid. $\text{SbCl}_5, \text{PCl}_5$: 769.

G. Antimonpentachlorid-Phosphoroxychlorid. $\text{SbCl}_5, \text{POCl}_3$: 769.

Antimon und Kohlenstoff.

I. Antimonoxalsäuren und deren NH_4 -Salze.

A. Antimonoxalsäuren.

- a) $\text{Sb}_2\text{O}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, 1(1.5?)\text{H}_2\text{O}$: 769.
 b) $2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{C}_2\text{O}_3, 7\text{H}_2\text{O}(?)$: 770.
 c) Alkaliantimonoxalate: 770.

B. Ammoniumantimonoxalate.

- a) $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 4\text{C}_2\text{O}_3$.
 α) Mit 10 Mol. H_2O : 771.
 β) Mit 12 Mol. H_2O : 771.
 b) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{Sb}_2\text{O}_3, 9\text{C}_2\text{O}_3, 16\text{H}_2\text{O}$: 771.
 c) $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{Sb}_2\text{O}_3, 11\text{C}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$: 771.
 d) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 6\text{C}_2\text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 772.
 e) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 6\text{C}_2\text{O}_3$.

- G. Natriumjodid-Antimontrijodid. $3\text{NaJ}, 2\text{SbJ}_3, 12\text{H}_2\text{O}$: 826.
- VI. Antimon, Natrium und Phosphor (Ber).
A. Sb_2O_3 und Phosphorsalz: 826.
B. Sb_2O_3 und Borax: 826.
- VII. Antimon, Natrium und Kohlenstoff.
A. Natriumantimonoxalate.
a) $2\text{Na}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 4\text{C}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 826.
b) $5\text{Na}_2\text{O}, 2\text{Sb}_2\text{O}_3, 11\text{C}_2\text{O}_3, 15\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{Na}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 8\text{C}_2\text{O}_3, 20\text{H}_2\text{O}$: 828.
c) $3\text{Na}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 6\text{C}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 827.
B. Antimontrifluorid-Natriumoxalate: 827.
C. Natriumantimonyltartrat. $\text{Na}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 0.5\text{H}_2\text{O}$. Natronbrechweinstein: 827.
D. $3\text{Na}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 2\text{Sb}(\text{OH})_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 827.
E. $\text{NaNO}_3, 2\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$: 827.
F. $\text{NaNO}_3, 4\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$: 828.
G. $\text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 828.
H. $\text{NaCl}, 4\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 828.
- Antimon und Baryum.
I. Antimonbaryum: 829.
II. Antimon, Baryum und Sauerstoff.
A. Baryumhypoantimonat: 829.
B. $\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$ mit 5 bzw. 6 Mol. H_2O : 829.
C. Sog. Baryumtriantimonate.
a) $\text{BaO}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$: 829.
b) $9\text{BaO}, 10\text{Sb}_2\text{O}_3, 18\text{H}_2\text{O}$: 830.
c) $4\text{BaO}, 5\text{Sb}_2\text{O}_3$: 830.
d) $\text{BaO}, 8\text{Sb}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 830.
D. Sog. Baryumtetraantimonate.
a) $\text{BaO}, 2\text{Sb}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 830.
b) $\text{BaO}, 4\text{Sb}_2\text{O}_3, 15\text{H}_2\text{O}$: 830.
- III. Antimon, Baryum und Schwefel.
A. Baryumsulfantimonite.
a) $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{S}_6, 8\text{H}_2\text{O}$: 830.
b) $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{S}_6, 8\text{H}_2\text{O}$: 830.
c) $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{S}_{11}, 16\text{H}_2\text{O}$: 831.
d) $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{S}_6, 10\text{H}_2\text{O}$: 831.
e) $\text{BaSb}_2\text{S}_4, 4.5\text{H}_2\text{O}$: 831.
B. Baryumsulfantimonat.
 $\text{Ba}_2(\text{SbS}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: 831.
C. $\text{BaSO}_4, \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 1132.
- IV. Antimon, Baryum und Halogene.
A. Baryumchlorid-Antimontrichlorid. $\text{BaCl}_2, \text{SbCl}_3, 2.5\text{H}_2\text{O}$: 831.
B. Baryumjodid-Antimontrijodid. $\text{BaJ}_2, \text{SbJ}_3, 9\text{H}_2\text{O}$: 831.
- V. Antimon, Baryum und Kohlenstoff.
A. Baryumantimonyltartrat.
 $\text{Ba}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$: 832.
B. $\text{Sb}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_3, 4\text{BaH}_4\text{C}_4\text{O}_6, 8\text{H}_2\text{O}(\text{?})$: 832.
C. $\text{Sb}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2\text{O}, 3\text{BaH}_4\text{C}_4\text{O}_6, 11\text{H}_2\text{O}(\text{?})$: 832.
D. $\text{KNO}_3, \text{Ba}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 832.
E. $\text{NaNO}_3, \text{Ba}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$: 833.
F. $\text{NaCl}, \text{Ba}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 5\text{H}_2\text{O}$: 833.
G. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, 4\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 833.
- Antimon und Strontium.
A. Antimonstrontium: 833.
- B. Strontiummetaantimonat.
 $\text{Sr}(\text{SbO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: 833.
- C. Strontiumsulfantimonite.
a) $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{S}_6, 10\text{H}_2\text{O}$: 833.
b) $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{S}_6, 15\text{H}_2\text{O}$: 834.
- D. Strontiumsulfantimonat.
 $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{S}_7, 11\text{H}_2\text{O}$: 834.
- D'. $\text{SrSO}_4, \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 1132.
- E. $\text{SrCl}_2, \text{SbCl}_3, 2.5\text{H}_2\text{O}$: 834.
- F. Strontiumantimonyltartrat.
 $\text{Sr}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 834.
- G. Strontiumtartrat mit Strontiumantimonyltartrat: 834.
- H. Strontiumnitrat mit Strontiumantimonyltartrat. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$, mit 11 oder 12 Mol. H_2O : 834.
- J. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 835.
- K. $\text{NaNO}_3, \text{Sr}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$: 835.
- L. $\text{NaCl}, \text{Sr}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 9\text{H}_2\text{O}$: 835.
- Antimon und Calcium.
I. Antimoncalcium: 835.
II. Antimon, Calcium und Sauerstoff.
A. Calciumhypoantimonat: 835.
B. Calciumantimonate.
a) $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaH}_4(\text{SbO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$: 835.
b) $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$: 835.
C. Natürlich vorkommende Calciumantimonate: 836.
- III. Antimon, Calcium und Schwefel.
A. Calciumsulfantimonite.
a) $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_6, 15\text{H}_2\text{O}$: 836.
b) $\text{Ca}(\text{OH})\text{SbS}_2$: 836.
B. Calciumsulfantimonat: 836.
C. $\text{CaSO}_4, \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 1133.
- IV. Antimon, Calcium und Halogene.
A. Calciumchlorid-Antimontrichlorid. $\text{CaCl}_2, \text{SbCl}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 837.
B. Calciummetachlorantimonat. $\text{Ca}(\text{SbCl}_2)_2, 9\text{H}_2\text{O}$: 837.
C. Calciumbromid-Antimontribromid. $\text{CaBr}_2, \text{SbBr}_3, 8\text{H}_2\text{O}$: 837.
- V. Calciumantimonyltartrate.
A. $\text{Ca}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$: 837.
B. Calciumnitrat mit Calciumantimonyltartrat. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{Ca}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, 6\text{H}_2\text{O}$: 837.
C. $\text{KNO}_3, \text{Ca}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$: 837.
- VI. Natriumcalciumantimonat: 838.
- Antimon und Magnesium.
I. Antimonmagnesium.
A. Allgemeines: 838.
B. Mg_2Sb_2 : 838.
- II. Magnesiummetaantimonat. $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2$ mit 10 oder 12 Mol. H_2O : 838.
- III. Magnesiumsulfantimonat: 839.
- IV. Antimon, Magnesium und Halogene.
A. Magnesiumchlorid-Antimontrichloride.
a) $\text{MgCl}_2, 2\text{SbCl}_3, 10\text{H}_2\text{O}$: 839.
b) $\text{MgCl}_2, \text{SbCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: 839.
B. Magnesiumpyrochlorantimontribromid-Antimontribromid-Antimontribromid: 840.

1. Allgemeines über die Modifikationen des Tellurs: 860.
2. Kristallisiertes Tellur: 861, 1135.
3. Amorphes Tellur: 863.
4. Kolloidales Tellur: 863.

E. Chemisches Verhalten.

- a. Gegen H_2 , O_2 , O_3 , H_2O und H_2O_2 : 865.
 - b. Gegen N-Verbindungen: 865.
 - c. Gegen S und Se und deren Verbindungen: 865.
 - d. Gegen Halogene und Halogenverbindungen: 865.
 - e. Gegen B, P und deren Verbindungen: 866.
 - f. Gegen Metalle und deren Verbindungen: 866, 1135.
 - g. Verhalten als Kathode: 867.
- #### F. Atomgewicht und Stellung im periodischen System: 868, 1135.
- #### G. Allgemeines über die Verbindungen des Tellurs.
- a) Wertigkeit und Verbindungsformen: 869.
 - b) Spektrum: 870.
 - c. Physiologische und pharmakologische Wirkung der Tellurverbindungen: 870.
- #### H. Analytisches: 871, 1135.
- #### I. Verwendung von Tellurverbindungen: 872.

Tellur und Wasserstoff. H_2Te .

- A. Bildung: 872.
- B. Darstellung: 872.
- C. Physikalische Eigenschaften: 873.
- D. Chemisches Verhalten: 873.

Tellur und Sauerstoff.

- A. TeO . Tellurmonoxyd: 874.
- B. TeO_2 . Tellurdioxyd.
 - I. Bildung und Darstellung: 874.
 - II. Eigenschaften: 876.
 - III. Salzartige Verbindungen des TeO_2 .
 - a) Mit Säuren. Tellurdioxydsalze: 877.
 - b) Mit Basen. Tellurite: 878.
 - c) Weitere Verbindungen des TeO_2 : 879.
- C. H_2TeO_3 . Tellurige Säure: 880.
- D. $2TeO_2, TeO_3$. Tellurtellurat: 880.
- E. TeO_3 . Tellurtrioxyd.
 - a) Allgemeines: 880.
 - b) Bildung und Darstellung: 881.
 - c) Eigenschaften: 881.
- F. Hydrate des Tellurtrioxydes.
 - I. Mit 1 Mol. H_2O . H_2TeO_4 : 881.
 - II. Mit 3 Mol. H_2O . H_6TeO_6 .
 - a) Bildung: 882.
 - b) Darstellung: 882.
 - c) Eigenschaften: 883.
 - III. Langsam lösliche Tellursäurehydrate, welche zwischen I) und II) liegen: 886.

IV. Allotellursäure. (H_2Te) 886.

V. $H_2TeO_4, 4H_2O$: 887.

VI. Tellurate: 887.

VII. Weitere Verbindungen Tellursäure: 888.

Tellur und Stickstoff.

- A. Tellurnitrid. Tell: 888.
- B. Ammoniumhydrotellurit. $(NH_4)NTe$
- C. Ammoniumtellurite.
 - a. Normales Ammoniumtellurit?
 - b. Monoammoniumpyrotellurit. $NH_4 HTeO_3, 1\frac{1}{2}H_2O$: 889.
- D. Ammoniumtellurate.
 - a. Normales Ammoniumtellurat. $(NH_4)_2TeO_4$: 889.
 - b. Monoammoniumtellurat. $NH_4 HTeO_4$: 890.
 - c. Monoammoniumpyrotellurat. $NH_4 HTeO_3$: 890.
- E. Basisches Tellurnitrat. $Te_2O_5(OH)(O$ 890.

Tellur und Schwefel.

- I. Tellursulfide.
 - A. Tellurdisulfid.
 - a) TeS_2 : 891.
 - b) Kolloidales Tellurdisulfid:
 - c) Sulfotellurite: 892.
 - B. Tellurtrisulfid?
 - a) TeS_3 ?: 892.
 - b) Kolloidales Tellurtrisulfid?
 - c) Sulfotellurate: 893.
- II. Tellur, Schwefel und Sauerstoff.
 - A. Schwefeltellursesquiox $STeO_3$: 893.
 - B. Tellursulfate.
 - a) Basisches Tellursulfat, tellurysulfat. $2TeO_3, SO_3$
 - b) Neutrale bzw. saure Sulfate: 896.
- III. Tellur, Schwefel und Stickstoff.
 - A. Ammoniumsulfotellurit $(NH_4)_2TeS_3$: 896.
 - B. Ammoniumtellursulfat. $(NH_4 HSO_4, Te_2SO_7, 2H_2O$: 896

Tellur und Selen.

- A. Selen-Tellur: 897.
- B. Selentellursesquioxid?: 897.
- C. Tellurselenat. $2TeO_2, SeO_3$: 897.

Tellur und Fluor.

- A. Tellurtetrafluorid. TeF_4 .
 - a) Wasserfrei?: 897.
 - b) Mit 4 Mol. H_2O : 898.
 - c) Verbindungen mit Metallfluorid 898.
- B. Tellurhexafluorid. TeF_6 : 898.
- C. Telluroxyfluoride.
 - a) $TeO_2, TeF_4, 2H_2O$: 898.
 - b) $3TeO_2, 2TeF_4, 6H_2O$: 898.
- D. Fluortellurate: 899.
- E. Ammoniumfluorid-Tellurtetrafluorid. TeF_4, H_2O : 899.

Tellur und Chlor.

- I. Tellurchloride.

- α) Bei der Elektrolyse: 958.
 β) Gegen Metalloide und deren Verbindungen: 958.
 γ) Gegen Metalle: 959.
 δ) Gegen Hydroxyde und Carbonate: 959.
 ε) Gegen verschiedene Salze: 959.
 ζ) Gegen organische Verbindungen: 960.
- D. Höhere Wismutoxyde. Wismuttetroxyd, Bi_2O_4 bzw. BiO_2 ; Wismutpentoxyd, Bi_2O_5 bzw. Wismutsäure, HBiO_3 .**
- I. Literatur:** 961.
- II. Allgemeines:** 961.
- III. Bildung:** 962.
- IV. Darstellung.**
- a) Wismuttetroxyd. Bi_2O_4 bzw. BiO_2 : 963.
 b) Wismutpentoxyd, Bi_2O_5 , und Wismutsäure, HBiO_3 : 964.
- V. Eigenschaften.**
- a) Bi_2O_4 bzw. BiO_2 : 965.
 b) Bi_2O_5 : 966.
 c) Verbindungen des Bi_2O_5 .
 α) Mit Wasser, Wismutsäure, $\text{Bi}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ bzw. HBiO_3 : 967.
 β) Mit Basen. Bismutate: 967.
- Wismut und Stickstoff.**
- A. Wismutnitrid. BiN :** 968.
- B. Basisches Wismutnitrit. $\text{BiO} \cdot \text{NO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:** 969.
- C. Wismutnitrate.**
- I. Literatur:** 969.
- II. Geschichtliches und Allgemeines:** 969.
- III. Basische Wismutnitrate.**
- α) $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 969.
 β) $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5$ mit 8 oder 9 Mol. H_2O : 970.
 γ) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 970.
 δ) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 971.
 ε) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ mit 1 (oder 2) Mol. H_2O : 972.
- IV. Normales Wismutnitrat. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.**
- α) Mit 5 Mol. H_2O : 973.
 β) Mit 2 Mol. H_2O : 974.
 γ) Mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 974.
 δ) Verbindungen des Wismutnitrates: 974.
- V. Wismutpernitrat?:** 974.
- Wismut und Schwefel.**
- I. Wismutsulfide.**
- A. BiS : 975.
 B. Bi_2S_3 .
 α) Bildung und Darstellung: 976.
 β) Physikalische Eigenschaften: 976.
 c) Chemisches Verhalten: 977.
 α) Gegen H , O und H_2O und beim Erhitzen: 977.
 β) Gegen HNO_3 : 977.
 γ) Gegen S-Verbindungen: 977.
- δ) Gegen Halogene und deren Verbindungen: 978.
 ε) Gegen P- und C-Verbindungen: 978.
 ζ) Gegen Metallverbindungen: 978.
 d) Kolloidales Bi_2S_3 : 978.
 e) Sulfobismutite: 978.
- C. Höhere Wismutsulfide?:** 979.
- II. Wismut, Schwefel und Sauerstoff.**
- A. Wismutoxysulfide.**
- a) Bismuto- und Bismutioxysulfide: 979.
 b) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}$. (Wismutthiotetroxyd): 979.
- B. Wismutthiosulfat:** 980.
- C. Wismutsulfite.**
- a) $9(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot (\text{BiOH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 980.
 b) $4(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot (\text{BiOH})\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 980.
 c) $2(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 3(\text{BiOH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 980.
 d) $3(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 7(\text{BiOH})\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 981.
 e) $(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 2(\text{BiOH})\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 981.
 f) $(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 3(\text{BiOH})\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 981.
- D. Wismutsulfate.**
- a) Allgemeines: 981.
 b) Basische Wismutsulfate.
 α) $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 981.
 β) $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: 982.
 γ) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$: 982.
 δ) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 982, 1135.
 c) Normales Wismutsulfat. $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$: 983.
 d) Saures Wismutsulfat. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 983.
- III. Wismut, Schwefel und Stickstoff.**
- A. Ammoniumwismutpolysulfidthiosulfat. $\text{N}_4\text{H}_6\text{Bi}_4\text{S}_{14}\text{O}_6$:** 984.
- B. Ammoniumwismutsulfat. $(\text{NH}_4)_2\text{Bi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:** 984.
- Wismut und Selen.**
- A. Wismutselenide.**
- a) Allgemeines: 984.
 b) Bi_2Se_3 .
 α) Bildung: 985.
 β) Eigenschaften: 985.
 γ) Verbindungen: 985.
- B. Wismutselenite.**
- a) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_3$: 986.
 b) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 986.
- C. Wismutselenat:** 986.
- Wismut und Fluor.**
- I. Wismutfluoride.**
- A. BiF_3 : 986.
 B. $\text{BiF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 986.
 C. BiF_5 : 986, 1135.
- II. Wismutoxyfluoride.**
- A. BiOFl : 986.
 B. $\text{BiOFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 987.
 C. Wismutoxyfluorid mit fünfwertigem Bi?
- III. Wismut und Stickstoff. NH_4Fl , BiFl_3 .**

Wismut und Chlor.

I. Wismutchloride.

- A. BiCl_3 bzw. Bi_2Cl_4 : 987.
- B. BiCl_3 : 989.
- C. $2\text{BiCl}_3, \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$: 990.
- D. Höhere Wismutchloride?: 990.

II. Wismut, Chlor und Sauerstoff.

- A. Wismutoxychloride.
 - a) BiOCl : 990.
 - α) Bildung und Darstellung: 990.
 - β) Eigenschaften: 991.
 - b) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}_3$ bzw. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$?: 992.
 - c) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}_3$?: 992.
 - d) Kristallinisches Oxychlorid unbekannter Zusammensetzung: 992.
 - e) Daubreit: 992.
- B. Wismutchlorat: 992.
- C. Bimutylperchlorat. $(\text{BiO})\text{ClO}_4$: 992.

III. Wismut, Chlor und Stickstoff.

- A. Wismuttrichlorid-Ammoniak
 - a) $2\text{BiCl}_3, \text{NH}_3$: 993.
 - b) $\text{BiCl}_3, 2\text{NH}_3$: 993.
 - c) $\text{BiCl}_3, 3\text{NH}_3$: 993.
- B. Ammoniumwismuttrichloride.
 - a) $\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{BiCl}_3$: 993.
 - b) $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiCl}_3$, wasserfrei bzw. mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 993.
 - c) $5\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{BiCl}_3$: 993.
 - d) $8\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiCl}_3$: 994.
- C. Wismuttrichlorid-Stickstoffoxyd. BiCl_3, NO : 994.
- D. Wismuttrichlorid-Stickstoffdioxyd. $\text{BiCl}_3, \text{NO}_2$: 994.
- E. Wismuttrichlorid-Nitrosylchlorid $\text{BiCl}_3, \text{NOCl}$: 994.

IV. Wismutsulfochlorid. BiSCl : 994.

V. Wismutseleenchlorid. BiSeCl : 995.

Wismut und Brom.

I. Wismutbromide.

- A. BiBr_3 (bzw. Bi_2Br_4). Wismutdibromid: 996.
- B. BiBr_3 . Wismuttribromid.
 - a) Bildung und Darstellung: 996.
 - b) Eigenschaften: 996.
 - c) Verbindungen des Wismuttribromids.
 - α) Mit Bromwasserstoff: 997.
 - β) Mit Ammoniak: 997.
 - γ) Mit den Bromiden und Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums: 997.
 - δ) Mit Aether: 997.
- C. $2\text{HBr}, \text{BiBr}_3, 4\text{H}_2\text{O}$: 997.

II. Wismut, Brom und Sauerstoff.

- A. Wismutbromide.
 - a) BiOBr : 997.
 - b) $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Br}_2$: 998.
 - c) $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Br}_2$: 998.
- B. Wismutbromat: 998.

und Stickstoff.

B. Wismuttribromid-Ammoniak: 998.

- a) $\text{BiBr}_3, 2\text{NH}_3$: 999.
- b) $2\text{BiBr}_3, 5\text{NH}_3$: 999.
- c) $\text{BiBr}_3, 3\text{NH}_3$: 999.

C. Ammoniumwismuttribromide.

- a) $\text{NH}_4\text{Br}, \text{BiBr}_3, \text{H}_2\text{O}$: 999.
- b) $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{BiBr}_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 999.

D. Ammoniumwismutchlorobromide.

- a) $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{Bi}(\text{Br}, \text{Cl})_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 999.
- b) Ammoniumchlorid-Wismuttribromid.
 - α) $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiBr}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 999.
 - β) $5\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{BiBr}_3, \text{H}_2\text{O}$: 1000.
 - γ) $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiBr}_3$, wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O : 1000.

IV. Wismutsulfobromid. BiSBr : 1000.

Wismut und Jod.

I. Wismutjodide.

- A. Wismutdijodid?: 1000.
- B. Wismuttrijodid. BiJ_3 .
 - a) Darstellung: 1001.
 - b) Eigenschaften: 1001.
 - c) Verbindungen des Wismuttrijodids.
 - α) Mit Jodwasserstoff: 1002.
 - β) Mit Metalljodiden: 1002.
 - γ) Mit jodwasserstoffsäuren Aminen, Alkaloiden, mit den Jodiden der quaternären Ammoniumbasen und der Sulfoniumbasen: 1002.

C. $\text{HJ}, \text{BiJ}_3, 4\text{H}_2\text{O}$: 1003.

II. Wismut, Jod und Sauerstoff.

- A. Wismutoxyjodid. BiOJ : 1003.
- B. Wismutjodat. $\text{Bi}(\text{JO}_3)_3$: 1004.

III. Wismut, Jod und Stickstoff.

- A. Wismuttrijodid-Ammoniak. $\text{BiJ}_3, 3\text{NH}_3$: 1004.
- B. Ammoniumwismuttrijodide.
 - a) $\text{NH}_4\text{J}, \text{BiJ}_3, \text{H}_2\text{O}$: 1004.
 - b) $4\text{NH}_4\text{J}, \text{BiJ}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 1004.

IV. Wismut, Jod und Schwefel.

- Wismutsulfojodid. BiSJ : 1006.

Wismut und Phosphor.

- A. Wismutphosphid.
 - a) Bildung: 1005.
 - b) Eigenschaften: 1006.
- B. Wismuthypophosphit: 1006.
- C. Wismutphosphit. $\text{Bi}_2(\text{HPO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 1006.
- D. Wismutphosphate.
 - a) Orthophosphate.
 - α) Basisches. $4\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$: 1007.
 - β) Normales. BiPO_4 , wasserfrei bzw. mit 8 Mol. H_2O : 1007.
 - b) Wismutpyrophosphat. $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$: 1008.
 - c) Wismutmetaphosphat: 1008.
 - d) Wismuttetrametaphosphat: 1008.
- E. Wismutsulfophosphat. BiPS_4 : 1008.

Wismut und Arsen.

- A. Wismutarsen: 1043.
- B. Wismutarsenit. $\text{BiAsO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: 1043.
- C. Wismutarsenate.
 - a) Basisches.
 - α) $4\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5$: 1043.
 - β) $3\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$: 1043.
 - γ) $5\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{As}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$: 1044.
 - b) Normales. BiAsO_4 .
 - α) Wasserfrei: 1044.
 - β) Mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 1044.
- D. Wismutpyrosulfarsenit. $\text{B}_4(\text{As}_2\text{S}_5)_3$: 1044.
- E. Wismutpyrosulfarsenat. $\text{Bi}_4(\text{As}_2\text{S}_7)_3$: 1044.
- F. Uranylwismutarsenat: 1045.

Wismut und Antimon.

- A. Wismutantimon: 1045.
- B. Wismutantimonate.
 - a) Bismutylorthoantimonat. $(\text{BiO})_2\text{SbO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 1045.

b) Wismutorthoantimonat. $\text{BiSbO}_4, \text{H}_2\text{O}$: 1046.

- C. Wismutsulfantimonat: 1046.
- D. Ueber die Schmelzkurve von $\text{BiS-Sb}_2\text{S}_3$ -Gemischen: 1046.
- E. $(\text{NH}_4)_2(\text{Bi,Sb})\text{J}_6, 2\text{H}_2\text{O}$: 1046.
- F. $\text{NaJ}, (\text{Bi,Sb})\text{J}_6, \text{H}_2\text{O}$: 1046.

Wismut und Tellur.

- A. Wismuttritellurid. Bi_2Te_3 : 1046.
- B. Wismutsulfotellurid. $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$: 1046.
- C. Bismutyltellurat. $(\text{BiO})_2\text{TeO}_4, n\text{H}_2\text{O}$: 1047.
- D. Wismutsulfotellurit: 1047.

Ergänzungen und Berichtigungen.

Radioaktive Stoffe: 1048. — Vanadin: 1084.
 — Mangan: 1105. — Arsen: 1121. — Antimon: 1127. — Tellur, Wismut: 1135.



liegen. — Die Menge Th B in einer Lsg. von induzierter Aktivität ist proportional der Menge Th A. In einer Th X-Lsg. ist die jeweilig vorhandene Menge Th A und Th B proportional der Menge Th X, F. v. LERCH. —

Thorium A ist flüchtiger als Thorium B, W. SLATER (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 628). — Bei starker Hitze verdampft die induzierte Thoraktivität teilweise und kondensiert sich auf den umgebenden Gefäßwänden, FEHLE (*Phys. Zeitschr.* 3, (1902) 130); F. GATES (*Phys. Rev.* 16, (1903) 300). — Thorium A beginnt bei 640° wegzudestillieren, nachdem einige Minuten auf Rotglut erhitzt wurde, ist Th A ganz beseitigt; Erhitzen auf 1100° bis 1200° beseitigt Th A und Th B. — Unter der Einw. von Kathodenstrahlen ist Th B flüchtiger als Th A und kann fast rein von letzterem abgetrennt werden. —

K. Zur Frage nach dem Ursprung der Thoraktivität; Radiothorium.

K. A. HOFMANN u. ZERBAN (*Ber.* 36, (1903) 3094); K. A. HOFMANN (*Die radioaktiven Stoffe, Leipzig.* (1904)) S. 36, 37, vermochten aus völlig uranfreiem Orthit von Fredenstrandsrand, Yttritanit und Gadolinit (Sotersdalen in Norwegen) geringe Mengen Thorerde in reinster Form abzuscheiden; diese Präparate erwiesen sich nach 24stündiger Exposition durch dünnes schwarzes Papier gegen die photographische Platte gänzlich wirkungslos und beschleunigten auch bei verschiedener Versuchsanordnung ein empfindliches ELSTER-GEITEL-Elektroskop so wenig, daß, falls eine Spur Aktivität vorhanden sein sollte, deren Betrag nur auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{2}$ von der Stärke eines aus Monazitsand hergestellten, ca. 100 Stunden lang geglühten Auerstrumpfs bewertet werden könnte. Sie weisen darauf hin, daß alle technisch verarbeiteten Thorpräparate Uran enthalten (F. ZERBAN (*Ber.* 36, (1903) 3911; 38, (1905) 557); vgl. hierzu G. F. BARKER (*Sill. Amer. J.* [4] 16, (1903) 161); CL. WINKLER (*Ber.* 37, (1904) 1655) und daß die beobachtete relativ große anfängliche Aktivität der aus uranreichen Mineralien stammenden Thorerden nur vorübergehend ist und jedenfalls der Hauptsache nach von den Begleitern, zumal vom Uran stammt. — Hier ist zu bemerken, daß Uran, im Gegensatz zum Thor, keine Emanation abgibt, ferner ist von HAITINGER u. PETERS (*Wien. Akad. Ber.* 113, (1904) (IIa), 569) sowie von R. J. STRUTT (*Jahrb. f. Radioaktivität* 1, (1900) 14) (s. S. 7) gezeigt worden, daß Monazitsande neben Thoremanation noch Radiumemanation enthalten können. —

Es ist wahrscheinlich, daß Thorium selbst nicht der Erzeuger der nach ihm benannten Emanation ist und daß das Thor des Handels seine Aktivität einer spurenweisen Verunreinigung mit einer weit aktiveren Substanz („Radiothorium“) verdankt. — ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 67) konstatierten bei der Untersuchung der radiumhaltigen Bestandteile des Schlammes der Quelle von Baden-Baden, daß sämtliche aus dem RaBr_2 abgeschiedenen NH_3 -Niederschläge die Eigenschaften hatten, daß sie zwar Thoremanation ausgaben, dabei aber gleiche Gewichtsmengen des Hydroxydes dieses Elementes an Intensität der Becquerelstrahlung um das 80- bis 150-fache übertrafen. Zu einem analogen Resultat gelangte G. A. BLANC (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] 15, I. 349) bei der Untersuchung der Quellsedimente von Echailon, desgleichen kam F. GIESSEL (*Ber.* 33, (1905) 2336) zu dem Resultat, daß die „Thoraktivität“ des Monazits nicht dem Thorium selbst zuzuschreiben ist, daß sie sogar einen höheren Wert erreichen kann in Präparaten, die so gut wie von Thorium frei sind. Neuerdings hat O. HAHN (*Chem. N.* 92, (1905) 251; *Jahrb. f. Radioaktivität* 2, (1905) 233) aus Thorianit (Ceylon) ein Präparat hergestellt, das die Eigenschaften des Thors besitzt, dessen Emanationsfähigkeit die des Thors jedoch um das hunderttausendfache übertrifft. — Thorianit wird mit KHSO_4 , dann mit Karbonat geschmolzen, nach Entfernung des SiO_2 werden die Karbonate in HCl gelöst, das Pb als Sulfid gefällt, wiederum die Karbonate abgeschieden und diese in HBr gelöst. Die Aktivität des löslicheren Anteils nimmt zunächst ab und reichert sich nach einer Reihe von Kristallisationen wieder an. Mit NH_3 wird aus dieser Lsg. ein stark aktiver Niederschlag erhalten, der im Dunkeln schwach leuchtet und auf dem Baryumplatincyantür- und Siodtblendeschild ein helles Licht erzeugt. Die Abklingungsgeschwindigkeit der Emanation stimmt mit derjenigen der Thoremanation überein. Durch Auflösen des Niederschlags in HCl und Ausfällen mit Ammoniumoxalat kann die Aktivität noch verstärkt werden, O. HAHN; vgl. ferner: O. SACKUR (*Ber.* 33, (1905) 1756). — Das Radiothorium, dessen Existenz dadurch bewiesen erscheint, wäre dann die Ursache der Strahlung des Thoriums und das Thorium selbst wäre nach Abtrennung des Radiothors inaktiv. — Zur Zeit wäre folgendes Schema von Umwandlungen anzunehmen:

Betreffs Einwirkung auf die Kontaktelektrizität: N. HESSEBUS (*J. russ. phys.-chem. Ges.* 37, (1905) 29), —

Einfluß auf die Erkaltungsgeschwindigkeit heißer Körper: GEORGIEWSKI (*J. russ. phys.-chem. Ges.* 35, (1903) 353). —

Radiumstrahlen rufen (ebenso wie Kathodenstrahlen, ultraviolettes Licht) in übersättigtem Dampf Kondensation hervor, J. J. THOMSON (*Phil. Mag.* März (1903). Die elektrische Ladung eines Gases beträgt danach $3.4 \cdot 10^{-10}$ e. s. Einheiten — Vgl. hierzu: C. P. R. WILSON (*London R. Soc. Proc.* 64, (1898) 127), H. A. WILSON (*Jahrb. f. Radioaktivität* 1, (1904) 20); H. GERDIEN (*ibid.* 1, (1904) 25) (Literatur!); K. SCHAUUM (*Zeitschr. f. wiss. Photogr.* 3, (1905) 239). —

Phosphoreszenz. — Radiumstrahlung ruft bei einer großen Zahl von Stoffen Phosphoreszenz hervor, namentlich bei solchen, welche auch durch Licht, Röntgenstrahlen usw. zur Phosphoreszenz angeregt werden. P. u. S. CURIE, S. CURIE (*Diss.* S. 80); H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 129, (1899) 912); F. GIESEL (*Phys. Zeitschr.* 1, (1899) 43); H. BARY (*Compt. rend.* 130, (1900) 776); G. T. BEILBY (*London R. Soc. Proc.* 74, (1905) 506, 511). — Sehr empfindlich sind Baryumplatincyanoür, Zinkoxyd, Zinksulfid, Diamant. Imitationen leuchten nur äußerst schwach. Weiterhin tritt Phosphoreszenz auf bei Uranylkaliumsulfat, Doppelspat, Flußspat, den Salzen der alkalischen Erden (BARY, BEILBY), Bergkristall, Willemit, Kunzit. BASKERVILLE u. F. KUNZ (*Chem. News.* 89, (1904) 1). — Bei festen kristallinen Benzolderivaten ist die Leuchtwirkung um so größer, je ringreicher die Verbb. sind, H. KAUFMANN (*Ber.* 37, (1904) 2946). — In geringem Maße werden leuchtend: Papier, Baumwolle, tierische Haut, Blut, Horn, Nägel, Speichel, S. EXNER (*Zentralbl. f. Physiol.* 17, (1903) 177). — Von Fl. werden leuchtend: W.; sehr stark: Petroleum, F. GIESEL (*Ber.* 34, (1901) 3776). — Das Leuchtvermögen nimmt mit der Zeit ab, gleichzeitig erleiden die phosphoreszierenden Substanzen Veränderungen (*S. Chemische Wirkungen* S. 23). Weitere Literatur (Becquerelstrahlen): W. ARNOLD (*Ann. Phys.* 61, (1897) 324); A. DE HEMPTINNE (*Compt. rend.* 133, (1901) 934); C. v. SCHWEIDLER (*Phys. Zeitschr.* 4, (1903) 521); F. H. GLEW (*Nat.* 68, (1903) 200); W. A. ACKROYD (*Nat.* 68, (1903) 269; *Chem. News.* 88, (1903) 205).

Radiumverbb. zeigen Eigenphosphoreszenz; wasserfreie Haloidsalze emittieren besonders starkes Licht, bei feuchter Luft verlieren sie einen Teil ihrer Leuchtkraft und gewinnen dieselbe durch Trocknen wieder, F. GIESEL; Lsgg. leuchten schwach. — Bei sehr aktiven Präparaten verändert sich im Laufe einiger Monate die Farbe des Lichtes, wird mehr violett und nimmt beträchtlich ab; durch Auflösen des Salzes in W. und Wiedertrocknen wird das ursprüngliche Leuchten wieder hergestellt, S. CURIE (*Diss.* S. 82). — Das Leuchtvermögen nimmt mit Wachsen der Reinheit des Salzes ab: reines RaBr_2 ist nur sehr schwach leuchtend. W. freies Baryumchlorid wird durch α - und β -Strahlen zur Phosphoreszenz angeregt, das kristallwasserhaltige nicht. W. MARCKWALD (*Ber.* 37, (1904) 90). — Das Phosphoreszenzlicht ist bläulich, das Spektrum weist Verstärkungen auf, deren Stellen den glänzenden Banden des Stickstoffs entsprechen. W. u. LADY HUGGINS (*London R. Soc. Proc.* 72, (1903) 196, 409; 76, (1905) 488).

Der Stickstoff der Luft wird in der Umgebung von Radiumbromidkristallen leuchtend; das Licht emittiert die Wellenlängen 357.7; 337.1; 330; 315.9; F. HIMSTEDT u. G. MEYER (*Ber. Naturf. Ges. Freiburg* 16, (1905) 13). Nach den älteren Versuchen von HUGGINS erstreckt sich das Bandenspektrum des Stickstoffs nicht über die Grenzen der Radiumkristalle hinaus. — In evakuierten Gefäßen läßt sich das Stickstoffspektrum nicht beobachten, W. CROOKES u. DEWAR (*British Assoc.* (1903). — Ferner: WALTER u. POHL (*Ann. Phys.* [4] 18, (1905) 406; *Ber. Phys. Ges.* 7, (1905) 458); Theorie: J. STARK (*Jahrb. f. Radioaktivität* 2, (1905) 147).

Wirkung auch bei Annäherung des Präparates an den Hinterkopf zustande, F. GIESEL (*Phys. Zeitschr.* 1, (1899) 43). —

Blinde, deren Netzhaut intakt ist, sind gegen die Einw. empfindlich. — Die Wirkung ist eine Phosphoreszenzwirkung, alle Medien des Auges werden unter der Wirkung des Radiums fluoreszierend, wodurch Helligkeitsempfindung zustande kommt. Das blinde Auge kann nur einen diffusen Lichtschein wahrnehmen, jedoch keine Bilder. — F. HEMSTEDT u. W. A. NAGEL (*Verh. Naturf. Ges. Freiburg* 11, (1901) 139; *Ann. Phys.* [4] 4, (1901) 537) ferner HARDY u. ANDERSON (*London R. Proc. Soc.* 72, (1903) 393); S. EXNER (*Centralbl. f. Physiol.* 17, (1903) 177). —

Betreffs Radiumbestrahlung bei Augenerkrankungen: A. DARRIER (*La clinique ophtalmologique*, Okt. (1903)); bei Lupus: DANLOS (*Soc. de dermatol.* Nov. (1901)); HALLOPAN u. GADAND (*ibid.* Juli (1902)); BLANDAMOUR (*Dissert. Paris* (1902)); STRASSMANN (*Arch. f. Dermatol.* 71, (1904) 104); bei Tollwut: G. TIZZONI u. A. BONGIOVANNI (*Centralbl. f. Bakteriol.* 39, (1905) I. 473); bei Krebs: S. EXNER (*Wien. Akad. Ber.* 112, (1903) III. 235); C. NEUBERG (*Zeitschr. f. Krebsforschg.* 1904, 171). — Vgl. ferner: R. WEINER (*Münch. med. Wochenschr.* 52, (1905) 1625) (Desinfektion von Wunden); — H. SEEBER (*Chem. Soc. Ind. J. Dez.* (1904)); A. BECK (*Krakau. Akad. Anz.* 1905, 236) (Periphere Nerven). —

γ) *Wirkung auf Tiere und Pflanzen.* — Einw. auf Rückenmark und Gehirn ruft Lähmung hervor; die Wirkungen auf die Haut sind denen bei Menschen beobachteten im wesentlichen analog, DANYSZ (*Compt. rend.* 136, (1903) 461); BOHN (136, (1903) 1012); E. G. WILLCOCK (*Nat.* 6, (1903) 55). — Schmetterlingslarven gehen durch Bestrahlung teils zugrunde, teils werden sie in ihrer Entw. gehemmt. — Vgl. ferner M. MENDELSON (*Compt. rend.* 140, (1905) 463) (Wirkung auf Zitterfische). —

Lebende Pflanzenblätter erhalten an der bestrahlten Fläche eine gelbe Färbung und braunrote Flecken, F. GIESEL (*Radioaktive Substanzen, Stuttgart* (1902) S. 19). — Das Wachstum von Pflanzen wird gehemmt KOERNICKE (*Ber. D. bot. Ges.* 22, 155; *Himmel und Erde* 17, (1904) 1); das gleiche gilt für Kressensämlinge, H. H. DIXON (*Nat.* 69, (1903) 5). — Bei keimenden Samenkörnern wird die Entw. von CO₂ gehemmt, H. MICULS u. P. DE HEEN (*Belg. Acad. Bull.* No. 1, 29, (1905)). — Ferner J. DAUPHIN (*Compt. rend.* 138, (1904) 154). (Einw. auf Pilze.)

δ) *Wirkung auf Fermente etc.* — Radiumstrahlen verhindern oder hemmen die Entw. von Bakterienkulturen, ASCHKINASS u. CASPARI (*Arch. d. Ges. Physiol.* 86, (1901) 603); J. DANYSZ (*Compt. rend.* 136, (1903) 461; 137, (1903) 1296). Die Wirkung ist von der Beschaffenheit des Nährbodens abhängig; auf in Entw. begriffene Kulturen ist sie um so empfindlicher, je rascher die Kulturen wachsen; wirkliche Abtötung erfordert lange Expositionszeit; S. C. PRESCOTT (*Science* (N. S.) 20, (1904) 246) konnte eine Wirkung auf frische Kulturen von Koma- und Diphtheriebazillen nicht nachweisen. — Siehe ferner: W. B. HARDY u. E. G. WILLCOCK (*Zeitschr. phys. Chem.* 47, (1904) 347); HENRY u. MAYER (*Compt. rend.* 138, (1904) 521); E. G. WILLCOCK (*J. of Physiol.* 30, 449; *Nat.* 69, (1903) 55).

Im Darm des Frosches lebende Protozoen (*Opalina ranarum*) bleiben außerhalb des Froschdarmes bei Radiumbestrahlung länger am Leben, A. VENEZIANI (*Centralbl. f. Physiol.* 18, 130). — Mikroorganismen, die durch die Strahlung getötet sind, werden nach mehrtägiger Bestrahlung selbst radioaktiv; die von ihnen ausgesandten Strahlen durchdringen dünne Bleischichten, ALLAN B. GREEN (*London R. Proc. Soc.* 73, (1904) 375).

Trypsin wird durch 48stündige Bestrahlung vollkommen inaktiv, HENRY u. MAYER. — Die Wirksamkeit von Lab wird durch mehrstündige Bestrahlung vermindert, S. SCHMIDT-NIELSEN (*Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol.* 5, 308). — Die Wirksamkeit von Schlangengift wird abgeschwächt, C. PHISALIX (*Compt. rend.* 138, (1904) 526). — Das Gift der Brillenschlange und der Kröte wird nicht ^{Salix} wirkt wirkungslos, das des Molches und der Kröte wird nicht ^{Salix} (*Compt. rend.* 140, (1905) 600). —

infolge des veränderten physikalischen Zustandes des Salzes vermindert. Wird das geflühte Salz aufgelöst und wieder getrocknet, so stellt sich der ursprüngliche Zustand wieder her. — Betreffs der Natur der okkludierten Gase s. Umwandlung von Radiumemanation im Helium (S. 31), ferner DEWAR u. P. CURIE (*Chem. News* 89, (1904) 85; *Compt. rend.* 138, (1904) 190). —

e) *Kondensation*. — Die Radiumemanation läßt sich bei -150°C kondensieren, E. RUTHERFORD u. F. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 561). Befinden sich von zwei mit Emanation gefüllten, in Verb. stehenden Gefäßen das eine auf der Temperatur der fl. Luft, das andere auf Zimmertemperatur, so läßt sich die Emanation durch Vertauschen der Temperaturen aus dem wärmeren Gefäß in das kältere überdestillieren, F. HIRSTEDT. —

III. *Chemische und physiologische Wirkungen der Emanation*. — Glas färbt sich in wenigen Stunden violett, feuchtes Quecksilber bedeckt sich mit rotem Oxyd; s. ferner RAMSAY u. W. T. COOKE (*Nat.* 70, (1904) 341). — Wird H durch eine RaBr_2 -Lsg. und dann durch W. geführt, so wächst das Leitvermögen des letzteren infolge Zuführung von Emanation innerhalb 16^h (von $1.0 \cdot 10^{-6}$ auf $3.0 \cdot 10^{-6}$, U. GRASSI (*Accad. dei Lincei Rend.* [5] 14, (1905) 28). — Durch fortgesetztes Einatmen emanationshaltiger Luft können im menschlichen Körper merkliche Mengen aufgespeichert werden; zum Teil wird die Emanation wieder abgegeben: 1) beim Atmen, 2) durch den Urin, F. ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 729). Einatmen größerer Mengen Emanation wirkt giftig, E. DORN u. FR. WALLSTABE (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 568). Mäuse gehen in kurzer Zeit zugrunde, in maximo innerhalb neun Stunden, BOUCHARD, CURIE u. BALTHAZARD (*Compt. rend.* 138, (1904) 1384). Siehe ferner E. S. LONDON (*Berl. klin. Wochenschr.* 42, (1905) 1336); F. SODDY (*British Medical J.* (1904) (Radiumemanation und Inhalationstherapie). — Auf Raupen und Mikroben wirkt Ra-Emanation ähnlich wie Ra-Strahlen, J. DANYSZ (*Compt. rend.* 136, (1903) 461).

IV. *Sonstiges Verhalten*. — Die Emanation ist α -strahlend, RUTHERFORD u. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 445). Nach neueren Untersuchungen treten neben den α -Strahlen noch die langsamen, J. J. THOMSON'schen β -Strahlen auf, S. J. M. W. SLATER (*Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 460). (Siehe S. 5.)

Die Emanation ist temporär aktiv, die Verminderung erfolgt nach dem für temporär aktive Stoffe gültigen Exponentialgesetze $J = J_0 \cdot e^{-\lambda t}$, die Abklingungsgeschwindigkeit ist von chemischen und physikalischen Versuchsbedingungen unabhängig. — Die Aktivität sinkt in vier Tagen auf die Hälfte ihres Anfangswertes (Halbierungskonstante): P. CURIE (*Compt. rend.* 135, (1903) 857) findet 3.98 Tage; RUTHERFORD u. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 441) finden 3.71 Tage, O. SACKUR (*Ber.* 38, (1905) 1753) findet 3.86 Tage.

Die Radiumemanation ist chemisch inert und verhält sich wie ein Gas der Argonreihe, E. RUTHERFORD; RAMSAY (*Compt. rend.* 138, (1904) 1388). — Sie ist einatomig, die Dichte ($H=1$) ungefähr 80, P. CURIE u. J. DANNE (*Compt. rend.* 136, (1903) 1314). — E. RUTHERFORD u. BROOKS (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 1) finden Werte zwischen 40 und 100; W. MAKOWER (*Phil. Mag.* 9, (1904) 56) findet die Werte 85.5; 97; 99. — Sie ist die erste Umwandlungsform des Radiums: ein g Radium erzeugt pro Sekunde 3 Milliontel cmm Emanation, RAMSAY (*Compt. rend.* 138, (1904) 1388). — Da ein g Radium im Gaszustand 10^8 cmm repräsentiert und ein Atom Radium ein Atom Emanation erzeugt, so wird danach der Bruchteil 3.10^{-11} pro Sek. verwandelt, d. h. die Lebensdauer des Radiums beträgt $1:3 \cdot 10^{-11}$ Sek. = 1100 Jahre. — Die von einem cmm Emanation gelieferte Wärme ist mehrere Millionen Male größer als diejenige, welche durch die Explosion eines gleichen Vol. Knallgas geliefert wird. — Betreffs der von A. VOLLER (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 781; 6, (1906) 409) über die Lebensdauer des Radiums angestellte Versuche s. A. S. EYE (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 267); E. RUTHERFORD (*ibid.* 6, (1905) 269). —

V. *Spektrum*. — RAMSAY u. COLLIE (*Compt. rend.* 138, (1904) 1388) ermittelten folgendes:

(S. Thoremanation S. 12.) Die induzierte Radiumaktivität wurde vor der Entdeckung der Emanation von P. u. S. CURIE (*Compt. rend.* 129, (1899) 714) entdeckt. Die Tatsache, daß die Eigenschaften der Radioaktivität auf inaktive Substanzen übertragen werden kann, hat zu zahlreichen Kontroversen geführt und den Ueberblick außerordentlich erschwert.

Die von P. u. S. CURIE (1899) vor der Entdeckung der Radiumemanation aufgestellten Sätze sind im wesentlichen die folgenden: Substanzen, die sich einige Zeit in der Nachbarschaft eines radiumhaltigen Salzes befinden, werden selbst radioaktiv. — Die Aktivität einer der Wirkung des Radiums ausgesetzten Platte wächst mit der Expositionszeit und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Bei sonst gleichen Bedingungen ist der Betrag der induzierten Aktivität proportional der Radiummenge und unabhängig von der Natur der induzierten Platten; Glas, Papier, Metalle aktivieren sich in gleicher Weise. — Wird die aktivierte Platte aus dem Aktivierungsraum entfernt, so verliert sie ihre Aktivität mit der Zeit, die induzierte Aktivität wird intensiver und regelmäßiger, wenn das feste Salz durch eine w. Lsg. ersetzt wird. — Die Aktivität kann auf W., Petroleum, Salzlsgg. übertragen werden. Die Erscheinungen der Aktivierung und Entaktivierung sind die gleichen wie im festen Zustand. — Die Natur und der Druck des in dem Raume befindlichen Gases haben auf die beobachteten Erscheinungen keinen Einfluß, S. CURIE (*Diss.* S. 96).

Die Intensität der erregten Strahlung nimmt mit der Zeit ab. Das Gesetz der Entaktivierung in freier Luft hängt von der Zeit ab, während welcher der aktivierte Körper mit der Emanation in Berührung war, P. CURIE u. J. DANNE (*Compt. rend.* 136, (1903) 364; 138, (1904) 683, 748). Hat die Einw. mehr als 24 Stunden gedauert, so läßt sich das Gesetz der Entaktivierung durch die Differenz zweier Exponentialfunktionen wiedergeben; ist die Einw. weniger lang gewesen, so ist das Gesetz der Strahlungsänderung viel komplizierter, die Strahlungsintensität fällt z. B. für eine Aktivierungsdauer von fünf Minuten während der Entaktivierung anfänglich sehr schnell bis auf einen Minimalwert, darauf nimmt die Strahlung wieder zu, geht durch ein Maximum und beginnt von neuem abzunehmen, P. CURIE u. J. DANNE. — Die Natur (Menge) der induzierten Aktivität kann durch Schwankungen der Temperatur verändert werden.

Die genannten Erscheinungen lassen sich — im Sinne der Umwandlungstheorie (S. 8) — durch die Annahme deuten, daß aus der Emanation neue Umwandlungsformen gebildet werden, von denen jede eine bestimmte Lebensdauer, bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften besitzt; die erste Umwandlung wird als Radium A bezeichnet, aus dieser bildet sich Radium B usw. S. Tabelle.

Umwandlungsprodukte	Aggregat-Zustand	Strahlung	Halbierungskonstante
Radium	fest	α	ca 1100 Jahre
↓ Radiumemanation	Gas	α	4 Tage
↓ Radium A	fest	α	3 Minuten
↓ Radium B	fest	Nichts	26,7 Minuten
↓ Radium C	fest	α, β, γ	19,5 Minuten
↓ Radium D	fest	Nichts	40 Jahre
↓ Radium E	fest	β (und γ ?)	6 Tage
↓ Radium F	fest	α	143 Tage
↓ Endprodukt	—	?	?

Sonstige Eigenschaften der Ra-Umwandlungsformen. — Radium A ist leichter flüchtig als Radium B, DUANE (*Compt. rend.* 140, (1905) 581, 786).

— RUTHERFORD (*Phil. Trans. Roy. Soc. of London* 204, (A) (1904) 169) gibt für die Halbwertszeiten von RaB, RaC 21 Minuten, resp. 28 Minuten an; L. BRONSON (*Sill. Amer. J.* 20, Juli (1905); *Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 143) findet, daß die von RUTHERFORD gefundenen Zeitkonstanten nicht richtig sind, daß vielmehr das nichtstrahlende RaB die Halbwertszeit 26 Minuten besitzt, RaC dagegen die Halbwertszeit 19 Minuten. — F. VON LERCH (*Wien. Akad. Ber.* 15, IIa, (1906) 197) trennt RaB und RaC elektrochemisch und bestimmt entsprechend die Halbwertszeiten zu 26.7 resp. 19.5 Minuten; H. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 897) kommt gleichfalls (rechnerisch) zu dem Resultat, daß die zweite Umwandlung langsamer vor sich geht als die dritte (RaC) — RaC ist elektrochemisch edler als RaB; wird die Induktion von einem durch Emanation induzierten Platinblech in Säure gelöst, so wird durch ein in die Lsg. getauchtes Cu-Blech RaC gefällt, RaB nicht. Fügt man zu einer Induktionslg. (HCl) Baryumnitrat und fällt das Ba mit H_2SO_4 , so findet sich im Filtrat das Radium C, während das Radium B von Ba mitgerissen wird. Cu, mit KOH gefällt, reißt das RaC mit einem Teil des BaB mit, das restliche RaB findet sich im Filtrat. F. v. LERCH. —

RaD ist l. in starken Säuren, wird auf Wismut nicht niedergeschlagen, ist unter 1000° flüchtig, bildet das primäre, nicht strahlende Produkt im Radioblei, RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 290). (Siehe S. 40.)

RaE ist bei 1000° nicht flüchtig, l. in Säuren, wird auf Bi nicht niedergeschlagen, E. RUTHERFORD.

RaF ist bei 1000° flüchtig, wird auf Bi niedergeschlagen, l. in Säuren, bildet das aktive Produkt im Polonium und Radiotellur.

Elektrochemisches Verhalten von RaD, RaE, RaF. — Liegt ein Gemenge von RaD, RaC, RaF in Lsg. vor (vgl. Polonium, Radioblei S. 38), so scheidet sich bei einer Stromdichte von etwa $4 \cdot 10^{-8}$ Ampère pro qcm bloß RaF ab, bei $4 \cdot 10^{-6}$ pro qcm: RaE + RaF, bei $4 \cdot 10^{-4}$ pro qcm: RaD + RaE + RaF. Danach ist RaF edler als RaE und dieses edler als RaD, während Pb gleichedel oder edler zu sein scheint, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* April 1906). — Betreffs der Zerfallsrichtung und des elektrochemischen Verhaltens vgl. R. LUCAS (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 340).

H. Ueber den möglichen genetischen Zusammenhang von Radium und Uran.

Das Verhältnis von Ra zu U erweist sich in radioaktiven Mineralien merklich konstant (s. Vorkommen von Ra S. 17); eine Ausnahme macht nach R. J. STRUTH (*Lond. R. Soc. Proc.* 76, 88) nur Pyromorphit von d'Jssy-l'Évêque, welcher Uran nachweisbar nicht enthält, wohl aber Ra; nach J. DANNE (*Compt. rend.* 140, (1905) 241) ist hier der Ra-Gehalt auf den Einfluß radiumhaltiger Gewässer zurückzuführen. — Vergleicht man die Emanationsfähigkeit eines Uranminerals mit der einer Lsg. von bekanntem Gehalt an $RaBr_2$, so ergibt sich das Verhältnis Ra:U in einem radioaktiven Mineral zu $7.4 \cdot 10^{-7}$, d. h. in dem Mineral kommen auf jedes g U etwa $7.4 \cdot 10^{-7}$ g Ra, E. RUTHERFORD u. B. B. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* [4] 20, 55). — Die Konstanz des Verhältnisses Ra:U in einem radioaktiven Mineral würde es hiernach wahrscheinlich machen, daß das Ra aus dem U entsteht. — F. SODDY (*Phil. Mag.* [6] 9, 768) hat Versuche über die Bildung des Ra aus U angestellt und eine solche zunächst auch nachweisen zu können geglaubt, B. B. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* [4] 20, 239); *Elektrical. Rev.* 47, (1905) 383) konnte die Versuche SODDY's nicht bestätigen.

so überzieht sich das Metall mit einem stark aktiven schwarzen Anflug (Radiotellur), während die Lsg. fast inaktiv wird, W. MARCKWALD (*Ber.* 35, (1902) 2287). —

Reinigungsverfahren. — Der schwarze Anflug besteht fast vollkommen aus Tellur, welches dem Bi der Pechblende zu etwa 0.1 pro Mille beigemischt ist, W. MARCKWALD (*Ber.* 36, (1903) 2662). 6 kg Wismutoxychlorid, entsprechend 2000 kg Pechblende, geben 1.5 g von diesem Radiotellur. — Zur Abtrennung des Te wird das Metall in das Chlorid verwandelt und in nicht zu stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. das Tellur durch Hydrazinchlorhydrat ausgefällt; das durch nochmaliges Fällen gewonnene Te ist fast vollkommen inaktiv. — Das Filtrat enthält den aktiven Bestandteil, verunreinigt durch etwas Bi, Sn und Se, Te. Die eingeeengte Lsg. wird mit einem Tropfen Stannochlorid versetzt und auf dem Wasserbade digeriert. Der abgeschiedene Niederschlag wird zur weiteren Reinigung in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. nach dem Filtrieren abgedampft, der Rückstand zur Vertreibung der HNO_3 wiederholt mit HCl abgedampft, dann mit verd. HCl aufgenommen und in die Lsg. Schwefeldioxyd eingeleitet. Der entstehende Niederschlag besteht aus Se, Te und Radiotellur. —

Zur **Abscheidung des Radiotellurs** wird die Fällung in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. zur Trocknis verdampft und der Rückstand mit NH_3 erwärmt. Der übrig bleibende Rückstand stellt die Ausbeute an Radiotellur dar: 3 mg Radiotellur aus 15 Tonnen Pechblende, W. MARCKWALD (*Ber.* 38, (1905) 591). —

C. Eigenschaften.

Radiotellur sendet α -Strahlen aus und zeigt in hervorragendem Maße die Wirkungen dieser Strahlen, W. MARCKWALD (*Ber.* 35, (1902) 2287; „*Ueber Becquerelstrahlen*“ S. 16, *Berlin* (1904)); F. GIESEL (*Ber.* 36, (1903) 729). — Durch Radiotellurplatten, — das sind Metallplatten, auf denen elektrolytisch Radiotellur, welches einige Hundert mg wirksamer Substanz enthält, niedergeschlagen ist — wird die Luft in höherem Grade leitend gemacht als durch die 1000fache Menge eines in eine Büchse eingeschlossenen Radiumsalzes; ein durch eine Influenzmaschine in Gang gesetztes elektrisches Glockenspiel hört auf zu läuten, wenn man ihm die Radiotellurplatte nähert. — Eine auf hohe Spannung geladene Leidenerflasche, aus der sich mehrere cm lange Funken ziehen lassen, wird bei geeigneter Annäherung der Strahlenquelle in wenigen Sekunden durch die Luft hindurch funkenlos entladen. — Wird die Radiotellurplatte in Papier gewickelt, so wird fast jede Ionisierung aufgehoben. — Die Strahlen wirken auf die photographische Platte. — Baryumplatincyankür wird zu kräftiger Phosphoreszenz angeregt; die lebhaftes Luminiszenz, welche Diamanten zeigen, kann zur Unterscheidung derselben von Imitationen dienen, W. MARCKWALD. — Die Radiotellurstrahlen sind den α -Strahlen des Radiums vollkommen analog; der Ionisationsbereich der α -Partikel beträgt in Luft etwa 4.1 cm; B. KUČERA u. B. MAŠEK (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 337). —

Ueber einer Radiotellurplatte befindliche Luft wird unter der Einw. der Strahlen zur Fluoreszenz angeregt, W. MARCKWALD u. K. HERMANN (*Ber. Phys. Ges.* 7, (1905) 227); B. WALTER (*Ann. Phys.* [4] 17, (1905) 367); R. POHL (*Ann. Phys.* [4] 17, (1905) 375); WALTHER u. POHL (*Ann. Phys.* [4] 18, (1905) 406). — Es ist wahrscheinlich, daß das emittierte Licht das Bandenspektrum des Stickstoffs ist.

D. Chemisches Verhalten.

Nach W. MARCKWALD (*Ber.* 35, (1902) 2285, 4239; 36, (1903) 2262; 38, (1905) 591) zeigt Radiotellur einige charakteristische chemische Rkk. und ist danach als das in der Schwefelreihe des periodischen Systems noch fehlende Elemente mit etwas höherem Atomgewicht als Bi aufzufassen.

Zur Anreicherung des Emaniums hat sich nach F. GIESEL (*Ber.* 38, (1905) 776) nächst dem am besten fraktionierte Fällung mit Magnesia bewährt: das Emanium ist wie Lanthan am schwersten fällbar. — Ebenso sind alle anderen Methoden, welche Abtrennung des Lanthans bewirken, brauchbar; die Lanthantrennungen sind stets am stärksten, die Didymtrennungen am schwächsten aktiv, Cer nimmt leichter Emanium mit, jedoch sind auch die an Lanthan reicheren Trennungen die aktiveren, die an Cer reicheren die schwächeren.

Bei der Abscheidung des Emanationskörpers kommt das Emanationsvermögen nicht allen Verbb. gleichmäßig zu. Nach F. GIESEL (*Ber.* 37, (1904) 1697) sind hierbei alle Substanzen, welche Emanationsfähigkeit besitzen, durch Emanium induziert, sie besitzen, im Gegensatz zu den Edelerden sofort nach Abscheidung das Maximum der Aktivität und Emanation und klingen mit der Zeit ab. Vgl. auch Aktinium-Emanium S. 42).

B. Eigenschaften.

Ein stark aktives Emaniumpräparat besteht wesentlich aus Lanthan (GIESEL) neben wenig Cer und Didym. Th, Ba, Ra lassen sich im Funkenspektrum nicht nachweisen, RUNGE u. PRECHT (*Ber.* 37, (1904) 1696). — Das entwässerte Chlorid oder Bromid, weniger das Sulfat des Emanationskörpers zeigen ein aus drei Linien bestehendes diskontinuierliches Phosphoreszenzspektrum; die Hauptlinie fällt zusammen mit λ 4885,4, die beiden schwächeren mit λ 4137 und 4743, J. HARTMANN (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 18, 570); 6, (1905) 401).

Das Spektrum kommt nicht, wie vermutet, F. GIESEL (*Ber.* 37, (1904) 1696), dem Emanium, vielmehr dem Didym zu; werden geringe Mengen Didym in Lanthanchlorid gelöst, so entsteht ein dem Emanium sehr ähnliches Fluoreszenzspektrum, F. GIESEL (*Ber.* 38, (1905) 776).

Emanium gibt 1) in sehr hohem Maße rasch abklingende Emanation ab (kurzes Glühen des emanierenden Präparates zerstört die Emanationsfähigkeit nicht, — 2) sendet es Strahlen aus, von denen ein Teil durch den Magneten ablenkbar ist (β -Strahlung). Das Strahlungsvermögen ist konstant und nimmt im Laufe eines halben Jahres anscheinend eher zu als ab, F. GIESEL (*Ber.* 36, 344). — Die Emanation läßt sich bei niedriger Temperatur als wie die Thor- und Radiumemanation kondensieren, E. GOLDSTEIN (*Ber. Phys. Ges.* 5, (1903) 392).

Chemische und physikalische Wirkungen. — Glasgefäße, in denen die aktive Substanz aufbewahrt wird, phosphoreszieren, scintillieren und lassen beim Öffnen Ozongeruch erkennen; nach einigen Monaten tritt Blaufärbung des Glases ein. — Papier, in möglichst kleinem Raum mit der Substanz eingeschlossen, zeigt sehr bald das Verhalten der Substanz selbst; mit der Zeit wird es braun und zerfällt. Feuchtes Papier wird stärker aktiv als trockenes, Imprägnieren mit NH_3 oder HCl läßt keinen Unterschied gegenüber W. erkennen. —

Die Emanation kann durch einen Luftstrom mit fortgeführt werden und besitzt positive Ladung. Im elektrischen Felde geht die Emanation in eine Strahlung über und erfährt eine Beschleunigung in der Richtung von der positiven zur negativen Elektrode; im Magnetfeld kann keine Beeinflussung konstatiert werden. — Ein Elektroskop wird durch emanationshaltige Luft momentan entladen. — Wird ein in Papier gehülltes Präparat auf die Rückseite eines Baryumplatincyanürschirmes gehalten, so leuchtet die betreffende Stelle auf kurze Zeit nach, beim Auflegen auf die lackierte Schichtseite findet kein Nachleuchten statt. — Unlackierte oder mit Gelatine bereitete Leuchtschirme werden durch einen emanationshaltigen Luftstrom zum Leuchten gebracht, Sidot-

tensive β -Strahlen sowie Emanation aus; der abgetrennte aktive Bestandteil wird als Emanium X bezeichnet. (F. GIESEL.) — Ebenso kann durch Behandeln der gebrannten Oxyde mit verd. HNO_3 Emanium X extrahiert werden. Wird das Sr-haltige Filtrat weiter eingedampft und aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. das Sr als Karbonat gefällt, so wird E X mit ausgefällt; die gleiche Wirkung wird mittels BaSO_4 -Fällung erzielt (*Ber.* 38, (1905) 777). — F. GIESEL konstatierte bereits früher (*Ber.* 37, (1904) 1698), daß aus einer Lsg. von schwachaktiven Edelerden mit gewöhnlichem Baryumsalz ausgefällt BaSO_4 sich stärker aktiv erweist als die Edelerden. — Durch fraktionierte Kristallisation des gereinigten Baryumbromides läßt sich die Aktivität rasch steigern. Das entwässerte Salz phosphoresziert stark, das Funkenspektrum zeigt nach RUNGE u. PRECHT keine Radiumlinien, Baryumplatincyannur zeigt maximale Dunkelfärbung (Dichroismus) schon nach wenigen Tagen. Wurde das gelöste Strontiumsalz (E X-Lsg.) der Elektrolyse unterworfen, so entstand auf der Platin Kathode ein kaum sichtbarer gelblicher Anflug, der α - und β -Strahlung, aber keine Emanation zeigte; die Anode war nur schwach aktiv. — Eine durch Behandeln der SrCl_2 -Lösung mit H_2S erhaltene Trübung gab anfangs α - und β -Strahlung, nach 2 Monaten nur noch α -Strahlung.

T. GODLEWSKI (*Nat.* 71, (1905) 294); *Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 35) konstatiert, daß der aus GIESEL's Präparat mittels NH_3 gefällte Niederschlag nur ca. 4% der Anfangsaktivität enthält, das Filtrat dagegen 100 mal stärker aktiv als das Ausgangspräparat ist. Die Aktivität des im Filtrat befindlichen Bestandteiles, Aktinium X, sinkt — abgesehen vom ersten Tage, an welchem sie um 15% steigt — in 10.2 Tagen auf die Hälfte ihres Wertes; im gleichen Tempo steigt die Aktivität des ausgefällten inaktiven Niederschlages an. Hieraus wird geschlossen, daß der Uebergang von Aktinium zu Aktinium X ein strahlenloser ist; Emanation tritt nur auf, wenn Aktinium X vorhanden ist, ihre Menge ist dem Betrage an Ac X proportional. Danach bildet sich Emanation aus Aktinium X, letzteres wiederum aus Aktinium, T. GODLEWSKI; — Vgl. auch ST. MEYER u. E. VON SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* 114, (IIa), (1905) 1157).

Die ausgesandten β -Strahlen (und γ -Strahlen) sind homogen, ihr Durchdringungsvermögen ist relativ gering: ca. 30% von dem mittleren Durchdringungsvermögen der β -Strahlen des Radiums, T. GODLEWSKI; DEBIERNE.

Aktinium und Emanium stehen in einem genetischen Zusammenhang. Emanium (-Lanthan) erzeugt das emanierende Aktinium (-Thorium), W. MARCKWALD (*Ber.* 38, (1905) 2264).

W. MARCKWALD sonderte mittels Thiosulfat das Thorium aus den aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden ab. Das ausgefällte Th zeigte die Kennzeichen des Aktiniums und wurde weiter gereinigt. — (Das Präparat wird in HCl gelöst, mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat in Ammoniumoxalat gelöst, aus der Lsg. durch Ansäuren das Oxalat wieder ausgefällt und letzteres durch Glühen in das Oxyd verwandelt.) — Die emanierende Substanz folgte bei allen Reinigungsprozessen dem Th, büßte jedoch nach einigen Monaten sein Emanationsvermögen sowie seine Radioaktivität ein. — Andererseits wurden aus der von Th befreiten Lsg. zuerst das Cer (nach MOSANDER), dann Didym und Lanthan gemeinsam als Oxalat abgeschieden und wieder in Oxyde verwandelt. Weder das Cer-oxyd noch das Lanthan-Didymoxydgemenge zeigte erhebliches Emanationsvermögen. Während bei mehrmonatlicher Beobachtung das Cer-oxyd seinen geringen Rest von Aktivität bewahrte, stellte sich bei dem Didym-Lanthan-oxydgemenge das Emanationsvermögen in ähnlichem Tempo wieder ein, als es beim Thor-oxyd abnahm. A. DEBIERNE (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 14) ist hingegen der Ansicht, daß diese Erscheinungen auf der Ggw. oder dem Fehlen der Zerfallprodukte des Aktiniums beruhen.

Die Ba-freie Lsg. des Chlorids wurde mit NH_3 gefällt, die Aktivität des Gemisches der oxyde (der Hauptsache nach von Fe und Mn) erreichte nach 6 Wochen einen Grenzwert und gab im gereiften Zustand reichlich Emanation aus vom Typus der Th-Emanation.

Ammoniakfällung aus dem Nauheimer Sediment:

Zeit in Stunden	6	12	18	24	30	36	42	48
NH_3 -Fällung	71.5	48.3	33.7	22.1	14.4	11.3	8.0	5.0
Thoriumhydroxyd	70.2	48.3	33.2	22.5	15.7	10.8	7.4	5.1
Differenz D	+ 1.3	0.0	+ 0.5	— 0.4	— 1.3	+ 0.5	+ 0.6	— 0.1

Analoges Verhalten zeigen die Sedimente der Badener Quellen; Die Anwesenheit von Uran und Thor chemisch nachzuweisen, gelang nicht (s. Radiothorium S. 16). ELSTER u. GERTEL; C. ENGLER (*Verh. Deutsch. Bunsen-Ges.* (1905)). — Im allgemeinen zeigt der Quellschlamm eine bedeutende Aktivität, wenn der MnO_2 -Gehalt groß ist, C. ENGLER; ferner H. MACHE (*Monatsh. Chem.* 25, (1904) 352); 26, (1905) 599). — In den Sedimenten von Echallons und Salins Moutiers wurde von G. A. BLANC (*Accad. dei Lincei Rend.* [5], 14, II. 322) gleichfalls Th.-Aktivität nachgewiesen. —

Richard Lucas.

Eine Zusammenstellung der Literatur des Vanadins von 1801 bis 1877 siehe bei G. J. ROCKWELL (*Ann. New York Acad.* 1, (1879) 133–145). — Ferner s. V. VON KLECKI (*Analytische Chemie des Vanadins*, Hamburg u. Leipzig 1894, L. Voss). — F. EPHRAIM (*Das Vanadin und seine Verbindungen*. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von F. B. AHRENS 9, (1904) Heft 3 bis 5). — H. BREARLEY (*A bibliography of steel works analysis*. Part. VIII. Vanadium and Titanium. *Chem. N.* 83, (1901) 163). — W. PRANDTL (*Die Literatur des Vanadins* 1804 bis 1905. Hamburg u. Leipzig 1906. LEOPOLD Voss). — *Syn. Vanad. Vanadium*. — Ueber die Nomenklatur der Vanadinverbindungen s. PICCINI u. MARINO (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 55). —

Übersicht: A. *Geschichte*, S. 55. B. *Vorkommen*, S. 55. C. *Darstellung*, S. 62. D. *Phys. Eigenschaften*, S. 65. E. *Chem. Eigenschaften*, S. 66. F. *Atomgewicht*, S. 66. G. *Verbindungen*, S. 67. H. *Verwendung des Vanadins und seiner Verbindungen*, S. 68. I. *Analytisches*, S. 70. —

A. *Geschichte*. — DEL RIO (*Ann. du Mus.* 3, (1804) 402; *A. Gehl.* 2, (1804) 695) fand im Jahre 1801 in dem braunen Bleierz von Zimapan in Mexiko (dem späteren Vanadinit (s. S. 57 und unter Blei)) die Säure eines eigentümlichen Metalles, welches er *Erythronium* nannte, stimmte aber später (*Gilb.* 71, (1822) 7) COLLET-DESCOSTILS (*Ann. Chim.* 53, (1806) 268; *A. Gehl.* 5, (1805) 123) zu, als dieser das Metall für Chrom erklärte.

1830 entdeckte SEFSTRÖM (*K. Sv. Vet.-Handl.* 1830, 255) das Vanadin in Stabeisen und der Eisenfrischschlacke aus Taberger Erz und benannte es wegen der schönen Farben seiner Verbindungen nach der skandinavischen Göttin Vanadis oder Freia. Hierauf zeigte WÖHLER (*Pogg.* 21, (1831) 49), daß DEL RIO's Erythronium Vanadin sei. —

Die Vanadinverbindungen wurden zunächst am eingehendsten von BERZELIUS (1831) und von ROSCOE (1867 bis 1870) untersucht. Indem BERZELIUS den Sauerstoffgehalt des Vanadinoxyduls und des Vanadinoxyltrichlorides übersah und das Vanadinoxydul für metallisches Vanadin hielt, erteilte er der Vanadinsäure die Formel VO_3 , in welcher V von BERZELIUS das jetzige V_2O_5 ist. Die Richtigkeit dieser Formel und die Frage, ob die Vanadinsäure der Phosphorsäure analog zusammengesetzt sei, wurde erörtert, seit RAMMELSBERG (*Pogg.* 98, (1856) 249; *J. B.* 1856, 872) und SCHABUS (*Pogg.* 100, (1856) 297; *J. B.* 1856, 873) den Isomorphismus des Vanadinites mit Pyromorphit und Apatit erkannt hatten, aber erst ROSCOE's Untersuchung erwies den Sauerstoffgehalt von BERZELIUS' Vanadin, lehrte sauerstofffreie Vanadinverbindungen kennen und entschied über die Zusammensetzung der Vanadinsäure. — Die späteren Untersuchungen haben die chemische Physiognomie des V nicht mehr wesentlich geändert. Die Untersuchungen PICCINI's und seiner Mitarbeiter

ergaben, daß zweiwertiges Vanadin isomorph ist mit Mg, Fe usw., dreiwertiges Vanadin isomorph mit Al, Fe, Cr.

B. *Vorkommen*. — Das Vanadin findet sich teils in speziellen Vanadinmineralien in Form vanadinsaurer Salze, teils als akzessorischer Bestandteil zahlreicher Mineralien und Gesteine. Primäre Gesteine enthalten oft dreiwertiges Vanadin als isomorphen Vertreter für Al, bzw. Fe oder Cr, sekundäre Gesteine enthalten es stets als fünfwertiges Element. Bei seiner weiten Verbreitung gelangt das Vanadin auch häufig in technische Produkte. Es findet sich ferner in der Asche von Pflanzen und in Kohlen, in Meteoriten und wahrscheinlich auch in der Sonne.

Allgemeines über das Vorkommen und die Produktion von Vanadinerzen: R. WAGNER (*J. B. chem. Technol.* 5, (1859) 134), CZUDNOWICZ (*Pogg.* 120, (1863) 17), ROSCOE (*Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 6, (1868) 77); M. W. ILES (*Sill. Am. J. Sci.* [3] 23, (1882) 381, über das Vorkommen in Leadville-Erzen), DIEULAFAIT (*Revue Scient.* 31, (1883) 613), FLETCHER (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 46, (1887) 231, amerikanische Vanadinerze); über argentinische Vanadinerze s. *Chem.-Ztg.* 15, (1891) II, 1642; über spanische Erze, *Z. Elektrochem.* 6, (1899–1900) 171; über nordamerikanische Erze: D. T. DAY (*21st Ann. Rep. U. S. Geol. Survey* 6, (1899–1900) 314; *23d Ann. Rep. U. S. Geol. Survey* (1901–1902) 99; *24th Ann. Rep. U. S. Geol. Survey* (1902–1903) 125; *Rev. Am. Chem. Res.* 9, (1903) 556).

a) *Spezielle Vanadinmineralien:*¹⁾ Araxoen von KOBELL's (*J. pr. Chem.* 50, (1850) 496; *J. B.* 1850, 753) von Dahn in der Rheinpfalz ist ein Bleizinkvanadat und wahrscheinlich identisch mit Descloizit (s. unten). Siehe noch: BERGEMANN (*Jahrb. Min.* 1857, 397; *J. B.* 1857, 685), BRUSH (*Sill. Am. J. Sci.* [2] 24, (1857) 116; *J. B.* 1857, 685); RAMMELSBERG (*J. pr. Chem.* 91, (1864) 405; *Jahrb. Miner.* 1881, II. Ref. 330). — Ardennit (Dewal-

¹⁾ In alphabetischer Reihenfolge.

DIEULAFAIT (*Revue Scient.* [3] 5, (1883) Nr. 20, 613); J. H. L. VOGT (*Z. pr. Geol.* 1896, 325; 1899, 274); DITTE (*Compt. rend.* 138, (1904) 1303).

β) Mineralien, in denen Vanadin als akessorischer Bestandteil beobachtet wurde:

Amphibol, s. HILLEBRAND's auf S. 60 zitierte Abhandlung.

Beauxit, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 309; J. B. 1861, 960), DIEULAFAIT (*Compt. rend.* 93, (1881) 804; J. B. 1881, 1363), L'HÔTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, (1891) 409; J. B. 1891, 2502).

Cerit von Batnas enthält nach SAINTE-CLAIRE DEVILLE Spuren von Vanadin (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 342; J. B. 1861, 977 u. 1006).

Delvaucit $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, nach A. JORISSEN (*Ann. Soc. Géolog. Belgique* 6, (1878—1879) 39).

Ékakit $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}(\text{Cu.OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, C. BERGEMANN (*Jahrb. Min.* 1858, 191; J. B. 1858, 726), enthält 7.34% V_2O_5 .

Glimmer (Biotit, Phlogopit) s. Roscoelit (S. 57) sowie die auf S. 60 zitierten Abhandlungen HILLEBRAND's. — **Granat** von Magnet Cove, Arkansas, GEO. A. KOENIG (*Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia* 1876, 36).

Hydrophil von Schweden enthält 0.115% V_2O_5 . SVANBERG (*Kongl. Vet.-Acad. Handl.* 1839, 184); BERZELIUS' J. B. 20, (1839) 215).

Konichalcit $(\text{As,P,V})\text{O}_4(\text{Cu,Ca})[\text{Cu.OH}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus Hinojosa de Cordova en Andalucia enthält nach BREITHAUP u. F. W. FRITZSCHE 1.78% V_2O_5 (*Pogg.* 77, (1849) 139; J. B. 1849, 771). — **Kryolith** enthält nach H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 306; J. B. 1861, 960) 0.00018 g V_2O_5 in 1 g.

Limonit, Magnetit usw. s. unter Eisenerzen S. 60.

Mimetesit und Pyromorphit von Chile, DOMEYKO (*Ann. Min.* [4] 14, (1848) 145; J. B. 1847 u. 1848, 1213), von Beresowsk, STRUVE (KOKSCHAROW, *Materialien zur Mineralogie Russlands* 3, (1858) 42; J. B. 1859, 804), Mimetesit von Arizona, W. P. BLAKE (*Mining and Scient. Press.* 1881, 13. Aug.; *Z. Kryst.* 6, (1882) 522). Vgl. auch die Angaben unter Endlichit und Vanadinit S. 56 u. 57.

Das hyacinthrote **Pechuran** von Johannegeorgenstadt, C. KERSTEN (*J. pr. Chem.* 29, (1843) 333; *Berzelius' J. B.* 24, (1843) 307). — **Psilomelan** aus der Umgebung von Gießen, C. HUBER (*Ann. Chem. Pharm.* 130, (1864) 365; J. B. 1863, 861), von Salm-Château in Belgien, LASPEYRES (*J. pr. Chem.* [2] 13, (1876) 26), **Crednerit** und **Psilomelan** von Ilmenau, SCHEFFLER (*Rammelsberg's Mineralchemie* 1860, 179 u. 181), **Pyrolusit**, NAUMANN (*Mineralogie* 1874, 559).

Rutil enthält 0.323% V_2O_5 , SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61 (1861) 342; J. B. 1861, 977 u. 1006), von St. Yrieux bei Limoges und von Kragerø in Norwegen, von DER PORDTEN (*Ann. Chem. Pharm.* 237, (1887) 202; J. B. 1886, 449). B. HASSELBERG (*Bih. Kgl. Sv. Vet.-Akad. Handl.* 22, (1897) I, Nr. 7; 23, (1897) I, Nr. 3; *C.-Bl.* 1897, II, 712; 1896, II, 1068) hat bei der Untersuchung von Rutil aus 12 verschiedenen Fundorten Europas und Amerikas spektroskopisch in 11 Fällen V nachgewiesen. A. E. NORDENSKIÖLD hat das Resultat durch chemische Analysen bestätigt. S. auch W. B. GILES (*Chem. N.* 76, (1897) 137; *C.-Bl.* 1897, II, 1111) und HASSELBERG (*Oefvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* 56, (1899) 131).

Schorlomit von Magnet Cove, Arkansas, G. A. KOENIG (*Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia* 1876, 36). — **Serpentin** von Zöblitz enthält nach FICINUS (*J. pr. Chem.* 29, (1843) 491) Vanadin; nach A. VOGEL jun. (*J. pr. Chem.* 30, (1843) 474) rührt dagegen die grüne Farbe der Serpentine von Chrom her.

Uraninit (Uranpecherz), WÖHLER (*Pogg.* 54, (1841) 600); SVANBERG (*Berzelius' J. B.* 22, (1841) 202). Nach FICINUS (*J. pr. Chem.* 26, (1842) 35) ist das V in unreinem Uranpecherz als Calciumvanadat enthalten, welches das Uranpecherz in ziegelroten, stark glänzenden blättrigen Trümmen durchzieht. In der Pechblende von Johannegeorgenstadt in Sachsen, KERSTEN (*J. pr. Chem.* 29, (1843) 333), von Joachimsthal in Böhmen, PATERA (*Diagl. Pol. J.* 141, (1856) 372; J. B. 1856, 380), HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 20, (1856) 37). Vanadin findet sich auch in dem aus Uraninit dargestellten käuflichen Uranoxyd. C. GIEBKE (*Arch. Pharm.* [2] 69, (1852) 150), H. C. BOLTON (*Am. Chemist* 5, (1874—1875) 363; *C.-Bl.* 1876, 809). L. L'HÔTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, (1891) 409; *Ber.* 24, (1891) Ref. 350) fand in 1 kg Uranpecherz aus Böhmen 1.620 bis 1.400 g V_2O_5 .

Wolframit, EDGAR F. SMITH u. F. F. EXNER (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 573; *C.-Bl.* 1902, II, 425). — **Wulfenit (Gelbbleierz)**. — Roter amerikanischer Wulfenit enthält 1.28% V_2O_5 . J. LAWRENCE SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 20, (1855) 245; J. B. 1855, 963). — Im Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnten, WÖHLER (*Ann. Chem. Pharm.* 102, (1857) 383; J. B. 1857, 199), CZUDNOWICZ (*Pogg.* 120, (1863) 17), RAMMELSBERG (*Monatsber. Akad. Berlin* 1864, 33). Siehe auch unter Eosit S. 56.

γ) Gesteine, Erze, Thone. — Vanadin findet sich in oberhessischen Basalten, im Nephelindolerit des Vogelsberges, im Trachydolerit von Londorf und im Basalt von Gießen,

FRIEDHEIM U. HENDERSON.		
7K ₂ O	10.51	10.73
2SiO ₂	1.92	1.94
3V ₂ O ₅	8.73	8.51
18WO ₃	66.79	67.14
42H ₂ O	12.05	12.38
7K ₂ O, 2SiO ₂ , 3V ₂ O ₅ , 18WO ₃ , 42H ₂ O	100.00	100.70

β) 6K₂O, 2SiO₂, 3V₂O₅, 18WO₃, 31H₂O. — Entsteht beim Umkristallisieren von α). — Kleinere etwas lichter gefärbte Kristalle. FRIEDHEIM U. HENDERSON.

FRIEDHEIM U. HENDERSON.		
6K ₂ O	9.44	9.41
2SiO ₂	2.01	2.04
3V ₂ O ₅	9.15	8.89
18WO ₃	70.02	70.78
31H ₂ O	9.88	9.45
6K ₂ O, 2SiO ₂ , 3V ₂ O ₅ , 18WO ₃ , 31H ₂ O	100.00	100.57

γ) 3K₂O, SiO₂, V₂O₅, 10WO₃, 22H₂O. — Aus der bei der Darstellung verbleibenden Mutterlauge. — Große, braunrote, oktaedrische Kristalle, entsprechenden NH₄-Salz sehr ähnlich. D₂₀ 3.664. — Verliert bei 100° 9.88, bei 140° 10.36, beim Glühen 11.87 % Wasser.

FRIEDHEIM U. HENDERSON.		
3K ₂ O	8.70	8.85
SiO ₂	1.85	1.81
V ₂ O ₅	5.62	5.62
10WO ₃	71.60	72.14
22H ₂ O	12.23	11.87
3K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10WO ₃ , 22H ₂ O	100.00	100.29

c) Kaliumammoniumsilicovanadinwolframat. 3(1/2)(NH₄)₂V₂O₅, 10WO₃, 23H₂O. — 40 g der Verbindung 3(NH₄)₂V₂O₅, 21H₂O werden in der Kälte in 80 ccm W. gelöst und gesättigten KCl-Lsg. versetzt. Die nach zwölfstündiger Abscheidung erhaltenen Kristalle werden aus lauwarmem W. umkristallisiert. — Große dunkelbraune, oktaedrische Kristalle, von der Farbe und Form der NH₄-Verb., vgl. a, β). D₂₀ 3.740. 1 ccm der bei 17.5° gesättigten wäss. Salzlsg.; D dieser Lsg. 1.3462. — Aus W. unverändert. FRIEDHEIM U. HENDERSON.

Berechnet:	
0.5(NH ₄) ₂ O	0.80
2.5K ₂ O	7.26
SiO ₂	1.85
V ₂ O ₅	5.64
10WO ₃	71.67
23H ₂ O	12.78
3(1/2)(NH ₄) ₂ O, 2.5K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10WO ₃ , 23H ₂ O	100.00

d) Natriumsilicovanadinwolframat. 3Na₂O, SiO₂, V₂O₅, 10WO₃, 23H₂O. — Aus 80 g Ammoniumsilicowolframat und 400 g (0.068 g NaVO₃) analog dem NH₄-Salz a, β) umkristallisiert. — Große dunkelbraune, oktaedrische Kristalle. In W. ziemlich leicht, mit dunkelbraunroter Farbe. D₂₀ 3.740. 1 ccm der bei 17.5° gesättigten wäss. Salzlsg.; D dieser Lsg. 1.3462. — Aus W. unverändert. FRIEDHEIM U. HENDERSON.

Berechnet:	
3Na ₂ O	5.69
SiO ₂	1.83
V ₂ O ₅	5.57
10WO ₃	70.94
23H ₂ O	15.97
3Na ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10WO ₃ , 23H ₂ O	100.00

d
—
ie
D₂₀
em
von
Aus
c, 5).

A. *Vanadiummolybdate. Allgemeines.* — GIBBS erhielt (1883) durch Erhitzen von MoO_3 in eine sd. wss. Lsg. von NH_4VO_3 die Verb. $2(\text{NH}_4)_2\text{6MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (vgl. b, ξ) und bei längerer Einw. des MoO_3 den $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (vgl. b, π). Nach MILCH (1890) bildet dieser Arbeitsweise $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I) (vgl. b, ζ) nach HEIM und LIEBERT (1891) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (II) (vgl. Letztere erkannten, daß die Natur der entstehenden Verb. von den benutzten Versuchsbedingungen abhängt. Beim Absättigen des Vanadiums in dem sd. Wasserbade entsteht I) neben saurem Vanadat, bei anheftigen Kochen dagegen II). In analoger Weise entsteht aus KVO_3 und trioxyd $5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (vgl. c, ζ). Die Verb. $5\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$ können als $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4(\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3)$, diejenigen $3\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$ als $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 2(\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3)$ aufgefaßt werden. Sie sind „Komplexe“ der Produkte von sauren Salzen verschiedenartiger Metallsäuren mit Molybdänsäure. Der Körper I) kann durch MoO_3 in II), durch NH_3 in I) verwandelt werden, was für die Richtigkeit spricht. — GIBBS hat auch gezeigt, daß aus Ammoniumvanadat V_2O_5 ein Vanadinmolybdat gebildet wird. Er erhielt durch Erhitzen hierbei entstehenden roten Lsg. $5\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{MoO}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (vgl. MILCH aus derselben $10(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (vgl. FRIEDHEIM u. LIEBERT suchten auch diese Verhältnisse, sie erhielten aus $5\text{R}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ ($\text{R} = \text{K}$ oder NH_4) die Verb. $6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. c, δ) und $(2\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. b, ξ), auch $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (s. oben), welche Verhältnisse DITTE (1886) auf gleichem Wege erhalten worden waren. K_2MoO_4 und V_2O_5 wurde von ihnen $5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (vgl. c, α) neben $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

V. EULER-CHELPIN hat (1895) sodann die Einw. von Vanadaten genau untersucht. Folgende Tabellen gehaltenen Resultate wieder:

Sog. Alkalivanadinmolybdate: a) Aus Paramolybdaten und

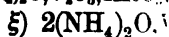
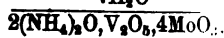
Reagierende Körper	Reaktionsprodukt		
	Vanadate	$3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3$	$2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$
$2\text{KVO}_3 + 1(3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3)$		$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
$2\text{NH}_4\text{VO}_3 + 1[3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3]$			$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$
$4\text{NH}_4\text{VO}_3 + 1[3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3]$	saures Vanadat		
$2\text{NaVO}_3 + 1 \text{ Mol. } (3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3)$	NH_4Cl KCl	umgesetzt mit gibt: $\left\{ \begin{array}{l} 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	

Sog. Alkalinanadiumverbindungen

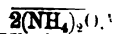
entstehen aus den bei Einwirkung von 1 oder mehr Mol. MoO_3 auf normale Vanadate gebildeten Lösungen, die stark saure Vanadate und stark saure Molybdate enthalten.

Reagierende Körper	Reaktionsprodukte					
	Vanadate					
1 Mol. KVO_3 + 1½ Mol. MoO_3		$2\text{R}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$	$5\text{R}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3$	$\text{R}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 3\text{MoO}_3$	$2\text{R}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$	$7\text{R}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$
1 Mol. NH_4VO_3 + 1½ Mol. MoO_3		$2\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, 10\text{aq}$	$5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 12\text{aq}$			
1 Mol. NH_4VO_3 + 1 Mol. KVO_3 + 1 Mol. MoO_3		$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$	$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3$			
1 Mol. KVO_3 + 1 Mol. MoO_3			$5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3, 12\text{aq}$	$\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 3\text{MoO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$		
1 NaVO_3 + 1 MoO_3	$2\text{Na}_2\text{O}, 8\text{V}_2\text{O}_5, 16\text{aq}$				$2\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 16\text{aq}$	
1 NH_4VO_3 + 1 MoO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$			$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 3\text{MoO}_3, 17\text{aq}$		
Die aus $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{MoO}_3$ gebildete Lösung wird umgesetzt mit	KCl				$2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 6\text{aq}$	
	NaCl			$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} \quad \left. \vphantom{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}} \right\} \text{V}_2\text{O}_5, 3\text{MoO}_3, 6\text{aq}$ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$		
	BaCl ₂					$7\text{BaO}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 36\text{aq}$
						$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{BaO}, \text{V}_2\text{O}_5, 3\text{MoO}_3, 6\text{aq}$

— 2. Aus der kon-
schieden sich in g.
aus. M. LIEBERT (.



löst beim Kochen
Stehen sehr sch
ohne merkliche
Lsg. wieder an



Mit ξ) id.

(Dissertation, I
schreibt (gef. t.

2. Mit ξ

wurde V_2O_5

Die filtriert

gelbe, weiß

kristallisiert

Erhitzen s

wss. Lsg.

scheidung

amorpher.

(Dissertat



a)

Ammonium

filtriert

aneinander

werden

$10(\text{NH}_4)_2\text{O}$

von

oliv.

Krist.

des

Cher

		CASTENDYCK.		CASTENDYCK.	
		α		β	
2K ₂ O	8.86	8.98	2K ₂ O	8.57	8.72
(NH ₄) ₂ O	2.45	2.54	(NH ₄) ₂ O	2.37	2.44
SiO ₂	2.83	2.93	SiO ₂	2.73	2.81
V ₂ O ₅	8.60	8.61	V ₂ O ₅	8.32	8.28
9MoO ₃	61.12	61.31	10MoO ₃	65.68	66.00
19H ₂ O	16.13		15H ₂ O	12.31	
2K ₂ O, (NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 9MoO ₃ , 19H ₂ O		99.99			
		2K ₂ O, (NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10MoO ₃ , 15H ₂ O			99.98
		γ	CASTENDYCK.	CASTENDYCK.	
				δ	
2K ₂ O	8.24	8.40	1.8K ₂ O	5.87	6.02
(NH ₄) ₂ O	2.28	2.25	1.2(NH ₄) ₂ O	2.16	2.24
SiO ₂	2.63	2.72	SiO ₂	2.08	2.02
V ₂ O ₅	7.99	8.12	V ₂ O ₅	6.32	6.40
11MoO ₃	69.40	68.97	15MoO ₃	74.84	74.27
12H ₂ O	9.46		14H ₂ O	8.73	
2K ₂ O, (NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 11MoO ₃ , 12H ₂ O		100.00			
		1.8K ₂ O, 1.2(NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 15MoO ₃ , 14H ₂ O			100.00

Vanadin und Uran.

Uranylvanadat. — Uranylsalze werden sowohl durch Kaliumvanadat als durch -divanadat blaß zitronengelb gefällt. **BERZELIUS.** — Vanadyluranat ist in Essigsäure unlöslich, daher läßt sich Vanadin und Chrom in essigsaurer Lsg. durch Uranylнитrat trennen. (Nähere Angaben über die Zusammensetzung des dabei entstehenden Uranylvanadates fehlen.) v. **KLECKI** (*Analyt. Chemie des Vanadins, Hamburg 1894* [Leop. Voss]).

Ueber den Vanadinegehalt des Uranpecherzes s. ds. Bd. S. 59; ferner s. bei Carnotit (ds. Bd. S. 56).

W. Prandtl.

Mangan und Sauerstoff.

Uebersicht: Manganooxyd, MnO , S. 233. — Manganomanganooxyd, Mn_2O_4 , S. 241. — Manganooxyd, Mn_2O_3 , S. 244. — Mangandioxyd, MnO_2 , S. 248. — Mangantrioxyd, MnO_3 , S. 261. — Manganheptooxyd, Mn_7O_{17} , S. 263. — Mangantetroxyd, MnO_4 , S. 269. —

Ueber ein angebliches Suboxyd des Mangans, vgl. S. 226, oben.

A. MnO . Manganooxyd, Manganooxydul. a) Wasserfreies. — Natürlich als Manganosit. (Zusammensetzung s. S. 234.) — *Bildung und Darstellung.* 1. Aus Mn und CO bei 400 bis 500°, vgl. bei Mn , S. 227. — 2. Braunsteinstücke, welche man in einem Flintenlauf zum heftigen Hellrotglühen erhitzt, hinterlassen MnO . GEUTHER (*Jen. Zeitschr.* 2, 127; *J. B.* 1865, 266). Vgl. S. 249. — 3. Bei schwachem Glühen unter Luftabschluß hinterlassen $MnCO_3$, SCHEELÉ, Manganhydroxyd, H. DAVY, und Manganooxalat, BACHMANN, LASSAIGNE, GORGEU (*Compt. rend.* 106, (1888) 703; *Bull. soc. chim.* [2] 49, (1888) 664) MnO ; bei Anwendung von getrocknetem Manganooxalat werden dabei genau gleiche Vol. CO_2 und CO entwickelt. LIEBIG (*Ann.* 95, 116; *J. B.* 1855, 379); KESSLER (*Z. anal. Chem.* 11, (1872) 270). — 4. Man glüht Mn_2O_4 (oder $MnCO_3$, ARFVEDSON) (oder MnO_2 , WRIGHT u. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 522) im Wasserstoffstrome, FORCHHAMMER, TURNER; vgl. FUCHS (*Schw.* 60, 345) und RAWACK (Atomgewicht des Mangans, S. 228), KESSLER; oder im CO -Strome, STAMMER (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 307). Künstlicher Braunstein wird schon bei 280°, das bei niedriger Temp. dargestellte Mn_2O_4 (B, Bild. [5], S. 241) schon bei 260° durch H zu MnO reduziert. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [5] 21, (1880) 232). — 5. Man setzt Mn_2O_4 , Mn_2O_3 oder MnO_2 , längere Zeit in einem Kohlentiegel einer schwachen Weißglühhitze aus. BERTHIER. — 6. Man verdampft eine Lsg. von $MnSO_4$ mit der äquivalenten Menge $MgCl_2$ unter Luftabschluß und erhitzt dann weiter, wobei Ströme von HCl entweichen. Der verbleibende Rückstand wird mit W extrahiert, wobei $MgSO_4$ in Lsg. geht und MnO zurückbleibt, welches besonders geeignet zur Oxydation und nachherigen Cl -Darstellung ist. MACTEAR (*Chem. Ind.* 9, 77; *J. B.* 1886, 2064). — 7. Man glüht ein Gemenge von geschmolzenem $MnCl_2$ mit gleichviel Na_2CO_3 und etwas NH_4Cl bis zum Schmelzen und wäscht nach dem Erkalten mit W aus. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, (1831) 584). Nach KNAB (*Engl. Pat.*; *Chem. Ind.* 1878, 221; *J. B.* 1878, 1125) wird durch Erhitzen von Mn_2O_3 mit Schwefel unter Entweichen von SO_2 Manganooxyd gebildet, nach anderen Angaben entsteht so Manganooxysulfid. — Das amorphe Manganooxyd wird auf dieselbe Weise wie kristallisiertes MgO (vgl. dies), EBELMEN, oder durch Einwirkung von H , der mit sehr wenig HCl gemengt ist, bei Kirschrotglut, H. DEVILLE (*Compt. rend.* 53, 199; *J. B.* 1861, 8), in kristallisiertes übergeführt.

Eigenschaften. — Amorph blaßgrün, FORCHHAMMER, pistaziengrün, ARFVEDSON, berggrün, TURNER, dunkelgraugrün, BERZELIUS, grüngrau, LIEBIG u. WÖHLER, bald hellgraugrün, bald blaßgrau, GMELIN. Wenn aus Mn_2O_4 durch Glühen in H , darauf in N , und Erkaltenlassen in N dargestellt, zeisiggrünes, nicht hygroskopisches Pulver. WEEREN (*Dissert. Halle* 1890; *Stahl u. Eisen* 13, 559). Bei jedesmaligem Erhitzen blaßgelb, FORCHHAMMER. — Nach schwachem Glühen pulverig, nach stärkerem zusammengebacken. — Spez. Gew. 4.726, Herapath; 5.091, RAMELSBERG (*Pogg.* 124, 513; *J. B.* 1865, 878). Schmilzt nach DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, (1855) 322) im Essenfeuer zu einer schön grünen M . zusammen. — Das kristallisierte MnO bildet smaragdgrüne, durchsichtige, diamantglänzende Reguläroктаeder. H. DEVILLE. — Der Manganosit ist undeutlich kristallinisch, doch auf den Durchgängen deutlich hexaedrisch. Frischer Bruch ist glänzend grün; dünnere Stücke lassen rubinrotes Licht durch. Härte 5 bis 6. Spez. Gew. 5.18. BLOMSTRAND (*Ber.* 8, (1875) 130). Mikrokristallinisch mit denselben regulären Formen wie Periklas vom Vesuv. SJÖÖREN (*das.* 12, (1879) 1723). — Bildungs-

KNAB (*Engl. Pat.*; *Chem. Ind.* 1878, 221; *J. B.* 1878, 1125). — 6. Man leitet bei 450° Wasserdampf über Alkalimanganat, wobei unter O-Entwicklung ein Gemenge von Mn_2O_3 und Alkalihydroxyd hinterbleibt. TESSIÉ DU MOTHAY (a. Bd. I, 1, 6). — 7. Bei schwachem Glühen des Manganits, RAMMELSBERG (*Pogg.* 124, (1865) 513), oder bei vorsichtigem Erhitzen des künstlich dargestellten Manganhydroxyds, CARIUS (III, 2, 246). — 8. Durch Erhitzen von MnO_2 in einem Strom von NH_3 , vgl. MnO_2 . — 9. Durch Erhitzen von $MnCO_3$ mit geschmolzenem KNO_3 . LEPIERRE (*Compt. rend.* 120, (1895) 924). — 10. Durch Verreiben von kristallisiertem $MnCl_2$ mit BaO_2 im Mörser. SPRING u. LUCION (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 4).

Phys. Eigenschaften. — Der Braunit kristallisiert tetragonal. $a:c = 0.9850:1$. HAIDINGER. Wichtigste Formen: $p\{111\}$ vorherrschend, $e\{101\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, selten $m\{110\}$ und ditetragonale Pyramiden. $(001):(111) = 54^\circ 19' 1/2''$; $(111) = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 71^\circ 21'$. Zwillinge nach e . Vollkommene spaltbar nach p . Spez. Gew. 4.75 bis 4.82. Härte 6 bis 6.5. Halbmattglänzend, braunschwarz. Von ebenso gefärbtem Strich und Pulver. — Das künstliche Oxyd ist ein schwarzes, bei sehr feiner Verteilung braunes Pulver vom spez. Gew. 4.325, RAMMELSBERG; spez. Wärme 0.1620, OEBERG (*Kgl. Vetensk. Ak. Handl. Stockholm* 42, (1885) 43).

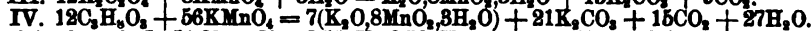
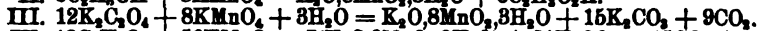
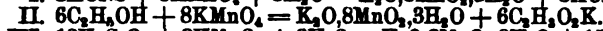
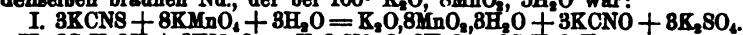
Chem. Verhalten. — 1. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen in Mn_3O_4 unter Entwicklung von 3.05 %, FORCHHAMMER, 3.50 %, HERMANN, Sauerstoff (Rech. 3.38). Bei einer gewissen Temp. ist Mn_2O_3 in einem bestimmten Gemisch von O und N beständig, eine geringe Verminderung der Tension des O veranlaßt Reduktion zu Mn_3O_4 . DITTMAR (*J. Chem. Soc.* [2] 2, 294; *J. B.* 1864, 235). Ist, wenn bei hoher Temp. dargestellt, beim Glühen völlig beständig. GORGEU (*Compt. rend.* 106, (1888) 703; *Bull. soc. chim.* [2] 49, (1888) 668). — 2. Wasserstoff reduziert erst bei Rotglut zu MnO . W. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 51); nach GLASER (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 1) wird es im H-Strom von 230° an zu Mn_3O_4 reduziert; ähnlich verhalten sich andere Reduktionsmittel. CHRISTENSEN. — 3. Zerfällt beim Kochen mit HNO_3 in sich lösendes MnO und in zurückbleibendes MnO_2 . BERTHIER. Ebenso beim Kochen mit verd. H_2SO_4 . TURNER. — 4. Löst sich in erhitzter konz. H_2SO_4 unter O-Entw. und in erhitzter HCl unter Cl -Entwicklung zu Manganosalzen. — Zahlreiche natürlich vorkommende Manganoxyde geben beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 , die mit dem gleichen Vol. W. verdünnt ist, eine Lsg. von violetter Farbe. THADDEEFF (*Z. Kryst.* 20, (1892) 4). Bei der Zersetzung mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 geht genau die Hälfte des Mn in Lsg. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 28, (1883) 4). — 5. Geglühtes Mn_2O_3 wird von Essigsäure, gleichgültig welcher Konzentration, nur unbedeutend angegriffen. CHRISTENSEN. — 6. Ueber Verhalten zu H_3PO_4 vgl. Manganiphosphate.

	BERZELIUS FORCH-				MOIS-				SCHNEIDER (3)	
	u.	HAM-	ARFVED-		Mois-	Oder			Mittel.	
	ARFVEDSON.	MER.	SON.	JOHN. H. DAVY.	SAN.	2Mn	69.62	69.19		
2Mn	110	69.62	70.35	70.76	71.33	71.43	69.90	20	20.25	
30	48	30.38	29.65	29.6	29.24	28.67	28.57	0	10.13	10.34
Mn_2O_3	158	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00	Mn_2O_3	100.00	

Der Braunit enthält bis zu 2.6 % BaO . Analysen desselben von TURNER (*Edinb. Trans.* 11; *Dana's Syst.* 6. Ed 232, 1029) zeigen keine, solche von RAMMELSBERG (*Pogg.* 124, 515) 7.98 bis 8.63 % SiO_2 , etwa der Formel $3Mn_2O_3 \cdot MnO \cdot SiO_2$ entsprechend. Analysen von unreinem Braunit s. ferner bei DAMOUR (*Ann. min.* [4] 1, 400); BECHI (*Americ. J. sci. (Sill.)* [2] 14, (1852) 62); BUCKEISEN (*Ber. Wien. Akad.* 24, (1865) 287). Vgl. auch H. ROSE (*Pogg.* 121, (1869) 318); RAMMELSBERG (*das.* 124, (1865) 513).

b) **Wasserhaltig.** — Findet sich als *Manganit*. — 1. Man erhitzt sehr fein verteiltes, daher am besten künstlich dargestelltes MnO_2 mit völlig konz. H_2SO_4 bis 138°, vermischt das erhaltene Gemenge von grünem Manganisulfat und H_2SO_4 mit viel W. und wäscht das sich abscheidende Oxydhydrat sorg-

ZATSEK, (*Monatsh.* 7, (1886) 48) bestritten wird; nach HÖNIG u. ZATSEK (*Monatsh.* 4, (1883) 756; 6, (1885) 492) hat der aus alkalischer Lsg. ausfallende Nd. die Zusammensetzung $\text{KH}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$; vgl. bei KMnO_4 . — b) Durch organische Substanzen in neutraler Lsg. So erhielten MORAWSKI u. STINGL (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 78) mit KCNS, Aethylalkohol (selbst von 0.1 %), Kaliumoxalat [vgl. FLEISCHER (*Ber.* 5, (1872) 353)] oder Glycerin immer denselben braunen Nd., der bei 100° K_2O , 8MnO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$ war:



Gef. im Mittel nach I: 51.95% Mn, 9.55 K, 0.78 H; nach II: 51.78; 9.5; 0.75; nach III: 52.39; 9.26; 0.71; nach IV: 52.07; 10.03; 0.77 (Rechn. 52.12; 9.26; 0.71). MORAWSKI u. STINGL. Nach WRIGHT u. MENCKE (*J. Chem. Soc.* 37, (1880) 85) ist das Verhalten ein ganz anderes: Der nach IV erhaltene Nd. war (wasserfrei gedacht) einmal K_2O , 3MnO , 9MnO_2 (gef. 8.45% K_2O ; 78.56 MnO; 12.99 O), ein andermal $2\text{K}_2\text{O}$, 13MnO , 22MnO_2 (gef. 6.23% K_2O ; 82.36 MnO; 11.41 O), der nach II erhaltene $3\text{K}_2\text{O}$, 2MnO , 18MnO_2 (gef. 14.85% K_2O , 70.78 MnO, 14.37 O). — c) Durch Manganosalze. Siehe Dioxidhydrat, Darst. (7), III, 2, 254. — 8. Aus KMnO_4 durch Zersetzung mit H_2SO_4 oder HNO_3 . Siehe Dioxidhydrat, Darst. (5), III, 2, 254. — 9. Versetzt man die wssr. Lsg. von reinem KMnO_4 mit reinem ganz säurefreiem H_2O_2 , so nimmt die Lsg. unter Sauerstoffentw. eine tief kaffeebraune Färbung an, scheidet aber keinen Nd. ab. Die Flüssigkeit reagiert alkalisch; versetzt man sie mit der zum Neutralisieren eben hinreichenden Menge Mineralsäure, mit KOH-Lsg., mit AgNO_3 , mit anderen Salzlösungen, mit A. oder Ae., oder engt man sie auf dem Wasserbade oder im Vakuum ein, so entstehen braune, voluminöse Ndd. von verschiedener Zusammensetzung, in den untersuchten Fällen (wasserfrei gedacht) 14.3 bis 16.5% titrierbaren O enthaltend (Rechn. für MnO , $3\text{MnO}_2 = 14.46$; für MnO , $7\text{MnO}_2 = 16.47$). SWIÖNTKOWSKI (*Ann.* 141, (1867) 205). Bei schwach saurem H_2O_2 ist die Zusammensetzung der Ndd. je nach der Konzentration und dem Säuregehalte verschieden, SWIÖNTKOWSKI, gewöhnlich sind sie jedoch, wasserfrei gedacht, MnO , MnO_2 bis 2MnO , MnO_2 . WELTELEN (*Ann.* 138, (1866) 141). Vgl. KMnO_4 .

Nach VAN BEMMELEN (*Arch. néerland.* 15, 321; *J. B.* 1881, 148) erklären sich die Widersprüche in der Zusammensetzung der Kaliumverbindungen des MnO_2 , welche nach den obigen Untersuchungen existieren sollten, dadurch, daß allen diesen Verbindungen nur eine einzige Formel zukommt, daß dieselben aber durch W. in verschiedenem Grade dissoziiert sind.

γ) *Andere Manganite.* 1. *Natürlich vorkommende.* — *Psilomelan.* — Derb, nierig, stalaktitisch. Spez. Gew. 3,7 bis 4,7, Härte 5 bis 6. Eisenschwarz bis tief stahlgrau, von braunschwarzem Striche. Wesentlich MnO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, wo mehr oder weniger Wasserstoff durch Metall, besonders Ba und Mn, ersetzt ist. Vgl. die Zusammenstellung der vorhandenen Analysen bei LASPEYRES (*J. prakt. Chem.* [2] 13, (1876) 22, 27 u. 215).

Varvicit. — Annähernd MnO , 3MnO_2 , H_2O ; äußerlich dem Manganit ähnlich. Spez. Gew. 4.3 bis 4.6. Härte 2.5 bis 3. Analysen von R. PHILLIPS, TURNER (*Pogg.* 49, (1840) 147, DUFLOS (*Schw.* 65, 81).

Wad. — Amorph. nierig oder erdig, schwarz oder braunschwarz, vom spez. Gew. 3 bis 4.26, Härte 5.5 bis 6. Enthält MnO , MnO_2 und W. in sehr wechselndem Verhältnisse, daneben BaO , CaO , MgO , PbO , CoO , CuO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 nach den bei DANA (*Syst.* 6. Ed. 257) zusammengestellten Analysen. S. ferner H. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 143, 101).

Crednerit. — (Vgl. Mangan und Kupfer, Bd. IV). Monoklin. Blättrig. Spez. Gew. 5, Härte 4.5. Metallglänzend, eisenschwarz bis stahlgrau. Enthält MnO_2 , MnO und CuO in wechselnden Verhältnissen, daneben geringe Mengen von BaO und CaO . Analysen von CREDNER (*Pogg.* 74, (1848) 155); RAMMELSBURG (*das.* 72, (1847) 559). — *Dessen Handb. d. Min. Chem. Leipzig 1860, 178.* Auch bei DANA (*Syst.* 231).

2. *Künstlich hergestellte Erdalkali- und Metallmanganite.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von Erdalkalichloriden, Erdalkalihydroxyden und MnCl_2 bei Orangerotglut. Es bildet sich anfangs MnO , das sich zu MnO_2 oxydiert und dann durch die Hitze wieder zu MnO_2 reduziert wird. Je nach Höhe der Temp. bilden sich Salze, welche ein oder mehrere Mol. MnO_2 enthalten, indem das bei niedriger Temp. polymere MnO_2 sich mit steigender Temp. depolymerisiert, ROUSSEAU (*Compt. rend.* 101, (1855) 167), und zwar erhält man bei 1000

(1847) 225); CS_2 zu H_2SO_4 und wahrscheinlich auch CO_2 ; — J bei mäßiger Wärme zu HJO_3 ; wenig HJ zu freiem J unter Bildung von braunen Manganhydroxyden, viel zu J, welches im gebildeten MnJ_2 gelöst bleibt, FROMHERZ. KJ wird zu KJO_3 unter Abscheidung von braunen Manganhydroxyden und freiem J; bei mehr HMnO_4 wird alles J zu HJO_3 oxydiert, SCHÖNBEIN. Aus salzsaurer KJ-Lsg. wird eine dem disp. O der HMnO_4 entsprechende Menge Jod frei: $\text{HMnO}_4 + 5\text{KJ} + 7\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 5\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{J}$. ESPENSCHIED (*Ann.* 114, 255; *J. B.* 1860, 653). KBr wird in neutraler Lsg. nicht zersetzt, in schwefelsaurer Lsg. wird es in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell und vollständig unter Freiwerden von Br zersetzt. HEMPEL (*Ann.* 107, 100; *J. B.* 1858, 100). Vgl. LINDNER (*Zeitschr. Chem.* 1869, 442; *J. B.* 1869, 217). HCl zersetzt unter Bildung von MnCl_2 und Freiwerden von Cl: $\text{HMnO}_4 + 7\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}$, jedoch ist die verbrauchte Menge KMnO_4 größer, als dieser Gleichung entspricht, wenn man das sich entwickelnde Chlor nicht durch einen Luftstrom entfernt, oder wenn andere katalytisch wirksame Metallchloride zugegen sind. BROWN (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 314; *C.-B.* 1906, I. 219). — Chlorschwefel zersetzt schnell unter Fällung von S und Bildung von MnSO_4 . FROMHERZ. — HNO_3 entfärbt augenblicklich und bildet $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. FROMHERZ, PÉAN DE ST. GILLES. NO und wäßrige Untersalpetersäure entfärben ebenfalls. SCHÖNBEIN. Ueberschüssiges NH_3 wird in der Kälte langsam, beim Schütteln mit Platinmoor oder beim Sieden schnell zu NH_4NO_3 oxydiert [welches sich beim Erwärmen doch wohl weiter zersetzt, JÖRGENSEN] und scheidet Dioxydhydrat ab. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, 99, 101; *J. B.* 1858, 56).

Vanadylsalze werden zu Vanadaten, GERLAND (*Ber.* 10, (1877) 1015, 1016); Molybdänsesquioxidsalze zu Molybdaten, MACAGNO (*Gazz. chim. ital.* 4, (1874) 567); SCHIFF (*Ber.* 8, (1875) 258); — As_2O_3 zu As_2O_5 , FROMHERZ, PÉAN DE ST. GILLES; AsH_3 zu As_2O_3 und As_2O_5 oxydiert, PARSONS (*Chem. News* 35, 235; *J. B.* 1877, 233). Zn und Fe zersetzen HMnO_4 in einigen Tagen; Sb, Bi, Pb, Cu, Hg und Ag in vier Wochen, sich in Oxyd verwandelnd (fein zerteiltes Silber oxydiert sich darin schnell, SCHÖNBEIN); Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO, MnO, PbO, Pb_2O_4 , FeO, Cu_2O und HgO (meist als Hydroxyde angewandt) oxydieren sich höher. FROMHERZ. Viele oxydierbare Metallsalze entfärben die mit Säure versetzte HMnO_4 durch Reduktion zu Manganosalz, so wirken FeO-Salze, MARGUEBITTE (*Ann. Chim. Phys.* 18, (1821) 224), HgNO_3 , SnCl_2 , CuCl , SbCl_3 und Uranosalze. H. ROSE (*Handb. d. anal. Chem. Leipzig* 1867, 1, 241). Ist zugleich HCl zugegen, so werden wechselnde Mengen derselben durch die HMnO_4 zu Cl oxydiert, daher HCl beim Titrieren von Ferrosalzen mit Hilfe von HMnO_4 störend wirkt. LÖWENTHAL u. LENSSEN (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 329), FRESSENIUS (*das.* 1, (1862) 361), außer bei Ggw. von Manganosalzen. ZIMMERMANN (*Ber.* 14, (1881) 779), ferner bei Ggw. von HFl oder KFl, K_2SO_4 oder Na_2SO_4 (ROSE-FINKNER II, 927). — Der Grund für die Differenz der Resultate ist in einer katalytischen Wirkung des Eisens zu suchen. OSTWALD (*Grundr. d. anal. Chem.* 2. Aufl. (1897) 140). Der Mehrverbrauch von KMnO_4 läßt sich auf vorübergehende Bildung und rasche Oxydation einer Ferrochlorwasserstoffsäure zurückführen. WAGNER (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 33). Auch Cr- und Cd-Salze wirken ähnlich katalysierend wie Ferrosalze, desgl. PtCl_4 und AuCl_3 . Damit stimmt überein, daß H_2PtCl_6 in der Tat nachweislich leichter oxydabel ist, als HCl, und daß Gefrierpunktsbestimmungen die Existenz einer Cadmiumchlorwasserstoffsäure erwiesen. Auch Zusatz von BaCl_2 bewirkt einen Mehrverbrauch von bis zu 45% KMnO_4 . WAGNER. — PbO_2 entwickelt aus mit HNO_3 angesauerter KMnO_4 -Lsg. Sauerstoff nach: $2\text{HMnO}_4 + 3\text{PbO}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{PbO} + 3\text{O}_2$. MORSE (*Ber.* 30, (1897) 48). — HMnO_4 oxydiert Oxalsäure, FROMHERZ, bei 35 bis 40° und bei Gegenwart von H_2SO_4 vollständig zu CO_2 und Wasser: $2\text{HMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, HEMPEL (*Mém. s. l'empl. de l'ac. oxal. dans les dosages*, Lausanne 1853; *J. B.* 1853, 627). Ueber den Einfluß der Zeit auf diese Zersetzung bei wechselnden Mengen H_2SO_4 , MnSO_4 , Oxalsäure, KMnO_4 s. VERNON HARCOURT

s. III, 2, 245 unten. — Schmilzt man im Kohlentiegel bei starkem Essenfeuer 1 Mol. SiO_2 mit 2 Mol. MnO , so wird viel Mn reduziert und man erhält nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Schmelzen ein hyazinthrotes Glas, welches 62.1% MnO auf 37.9 SiO_2 enthält (etwa $3\text{MnO}, 2\text{SiO}_2$); bei stärkerer Hitze wird noch mehr Mn reduziert und eine erbsengelbe Schlacke erhalten, mit 48.5% MnO auf 51.5 SiO_2 (etwa $4\text{MnO}, 5\text{SiO}_2$). — Auch das Gemisch gleicher Mol. MnO und SiO_2 gibt im Kohlentiegel noch reduziertes Mn und ebenfalls eine erbsengelbe Schlacke; erst bei 2 Mol. MnO auf 3 Mol. SiO_2 wird ohne Reduktion von Mn eine schwammige erbsengelbe M. erhalten. SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 183).

Eine wss. Lsg. von $\text{Na}_2\text{O}, 4\text{SiO}_2$, gibt mit MnSO_4 einen weißen Nd. WALCKER.

Manganhaltige Gläser werden durch das Sonnenlicht sowie durch ultraviolette Strahlen um so stärker gefärbt, je mehr Mn sie enthalten. Mn -freie werden durch Radiumstrahlen wahrscheinlich nicht dauernd gefärbt. AVERY (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 909; C.-B. 1905, II, 944).

Das *Manganblau* wird erhalten, wenn man SiO_2 und irgend eine Manganverbindung mit BaO oder Natronkalk in einer oxydierenden Atmosphäre glüht. BANG (*Bull. soc. chim.* [2] 29, (1878) 199).

C. *Manganosilikat mit Manganochlorid*. $\text{Mn}_2\text{SiO}_4, \text{MnCl}_2$. — Findet sich in der bei Darst. von Rhodonit und Tephroit aus MnCl_2 und SiO_2 durch Einwirkung von W.-Dampf erzeugten Schmelze (vgl. u. A. und B.) und wird durch Schmelzen von Rhodonit mit überschüssigem MnCl_2 gebildet. — Entzieht man der Schmelze durch starken A. das überschüssige MnCl_2 , so hinterbleibt ein Gemenge von doppelbrechenden Rhodonit- und Tephroitkristallen und von großen, einfachbrechenden Blättern von C. — Rosenrote, stark verzerrte Kristalle des tesseralen Systems, die durch W., wässrige SS. oder Alkalibikarbonate zersetzt werden. GORGEU (*Compt. rend.* 98, (1884) 107).

Der in dünnen karminroten Blättern rhomboedrisch kristallisierende Friedelit von D. 307, Härte 4.5 bis 5, ist nach BERTRAND (*Compt. rend.* 82, (1876) 1167; *J. B.* 1876, 1244) wasserhaltiges Manganosilikat, $4\text{MnO}, 3\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Er enthält nach GORGEU (*Compt. rend.* 98, (1884) 586) 3.40% Cl und ist ein Chlorosilikat $15\text{MnO}, 12\text{SiO}_2, \text{MnCl}_2, 11\text{H}_2\text{O}$. Das W. entweicht erst bei einer über 230° liegenden Temp. unter Braunwerden des Rückstandes. W. von 150° oder 2 bis 5% HNO_3 enthaltendes W. entziehen dem Friedelit kein oder nur einen Teil des Chlors. GORGEU. Leicht zu einem schwarzen Glase schmelzbar. HCl löst unter Gallertbildung. BERTRAND.

Friedelit, a nach BERTRAND, b nach GORGEU.

	MnO	CaO	MgO	SiO_2	Cl	Mn	H_2O	Summe
a)	53.05		2.96	36.12	—	—	7.87	100
b)	48.25	0.40	1.20	34.45	3.40	2.60	9.60	99.9

Außerdem Spuren von FeO .

Ersetzt man bei Darst. von Rhodonit und Tephroit das MnCl_2 durch MnBr_2 oder durch ein Gemenge von Mn_2J_2 und KJ , so werden außer den genannten Silikaten Bromo- oder Jodosilikate erhalten, welche bis auf leichtere Zersetzbarkeit durch A. der Verbindung C gleichen. GORGEU.

D. *Manganosilicofluorid*. $\text{MnSiF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$. — 1. Aus MnSO_4 und BaSiF_6 . — 2. Man löst etwas weniger als die berechnete Menge MnCO_3 bei Zimmertemp. in H_2SiF_6 auf, verdampft die Lsg. in Plattingefäßen auf dem Wasserbade und koliert ausgeschiedene Mengen einer gelatinösen Sbst. durch Leinwand ab. Kristalle, welche frei von Mutterlauge sind, werden nur durch gestörte Kristallisation erhalten; sie werden zweckmäßig nochmals aus h. W. umkristallisiert. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges. Wiss.*; C.-B. 1883, 292). Kristallisiert bei starker Konzentration der Lsg. in langen, regelmäßig sechsseitigen Säulen, bei langsamem Abdampfen in kürzeren Säulen und in Rhomboedern. BERZELIUS. — Durch freiwilliges Verdunsten zuweilen sehr große, rosenrote (sehr blaßrote, BERZELIUS) Kristalle, hexagonale, sechsseitige, von einem Rhomboeder geschlossene Säulen, an den Spitzen schlecht ausgebildet. Das zerriebene Pulver ist weiß, luftbeständig, D.^{17.5} 1.9038 (1.858, TOPSÜE); löst sich bei 17.5° in 0.714 T. W., in h. W. viel reicher. D. der bei 17.5° gesättigten Lsg. 1.44825. STOLBA. Isomorph mit den übrigen entsprechenden Salzen der Manganiumgruppe. Trigonal; $\alpha = 90^\circ 30'$ ($a:c = 1:0.5043$ MARIIGNAC). F

mit r[101] am Ende.

mehr als 7, ist stets neben Manganooxyd FeO , zuweilen auch Fe_2O_3 vorhanden. S. die Analysen von v. KOELL (Sitzungsber. Bayr. Akad. 1868, 292; J. B. 1868, 1007), PISANI (Compt. rend. 83, 167; J. B. 1876, 1240), TSCHERNYSCHOW (Z. Kryst. 7, 392; J. B. 1883, 1880), NIKOLAJEW (das.), FONTAINE u. BRADBURY (Am. J. sci. (Sill.) [8] 25, 338; J. B. 1883, 1890), die älteren bei DANA (Syst. 6. Aufl. 437, 442, 1035).

J. Mangansodalith (künstl.). $\text{MnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$. — Man erhitzt 4 g Natriumnephelinhydrat mit 15 g MnCl_2 und 54 ccm W. 53 Stunden auf 190 bis 210°; oder man erhitzt 6 g desselben Nephelins mit 24 g MnSO_4 und 35 g W. auf 190 bis 193° während 56 Stunden. Amorph, hell fleischrot, in HCl unter Abscheidung flockiger SiO_2 lösl. THUGUTT (Z. anorg. Chem. 2, (1892) 117).

	THUGUTT.		
MnO	20.42	19.85	20.46
Al_2O_3	28.90	29.55	29.39
2SiO_2	34.20	34.50	34.59
$3\text{H}_2\text{O}$	16.95	16.10	15.56
$\text{MnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$	100.47	100.00	100.00

K. Mangani(ferri)aluminiumsilikat. — $2[\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}]_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$. — Der Karpholith bildet faserige Gruppen von monoklinen Nadeln mit einem Prismenwinkel von 69°33'. KENNGOTT. Seidenglänzend, gelb. D. 2.94. Härte 5 bis 5.5. Mehrere der Analysen von STROMEYER (Unters. 410), STRINMANN (Schw. 25, 418), v. HAUER (Dana's Syst. 6, Ed. 549), BÜLOWIUS u. LOSSEN (Geol. Z. 22, 455; J. B. 1870, 1305) zeigen einen Gehalt an Fluor.

Ueber manganreiche Varietäten von Idokras s. WEBSKY (Pogg. 79, (1850) 166); von Epidot s. RAMMELSBERG (Ber. Berlin. Akad. 1873, 437; IV, 1 Eisenmangansilikate, Piemontit, u. Handb. der Mineralch. 2. Aufl. 2, 593); von Glimmer s. IGLSTRÖM (Jahrb. Miner. 1872, 296), KENNGOTT (das. 1873, 56).

Mangan und Radium.

Radiummanganit. — Ist vielleicht der Träger der Aktivität der Baden-Badener Thermen. — Fällt man aus einer wenig RaBr_2 enthaltenden Lsg. zugesetztes Manganoosalz als MnO_2 aus, so geht fast die gesamte Aktivität in den Nd. ein. ENGLER (Z. Elektrochem. 11, 717, 721; C.-B. 1905, 1572). Vgl. auch d. Bd. S. 53.

Mangan und Chrom.

A. Legierung. — Cr_2O_3 und MnO zu gleichen Teilen im Kohletiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt liefern eine luftbeständige Legierung, weder in HCl noch in HNO_3 , nur bei längerem Kochen in Königswasser lösl. BACHMANN.

B. Chromoxyd-Manganooxyd (Manganochromit). α $\text{MnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Durch Glühen von 3 T. Cr_2O_3 , 1.6 T. MnO und 5 T. B_2O_3 im Porzellanofen wird eine schwarze kristallinische M. erhalten, welche beim Behandeln mit h. konz. HCl halbmatt glänzende, eisengraue Regulärokrtaeder zurückläßt. Gibt ein braunes Pulver. D. 4.87. Ritzt Quarz. Völlig beständig gegen SS_2 , wird beim Schmelzen mit KOH und KNO_3 leicht zerlegt. EBELMEN. (Mém. présentés par divers savants 13, 533; Ann. Chim. Phys. [3] 33, (1851) 44).

	EBELMEN.		
MnO	71	31.7	31.3
Cr_2O_3	153	68.3	69.1
$\text{MnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$	224	100.0	100.4

C. Manganochromat. — Weder K_2CrO_4 noch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt die Manganoosalze sogleich, doch bewirkt vorzüglich ersteres nach einiger Zeit einen braunschwarzen Nd. THOMSON. — In gemischten Lsgg. von Chrom- und Manganoosalzen, in welchen das Verhältnis $\text{Cr} : \text{Mn}$ genau gleich 8 : 1 ist, bringt überschüssiges Alkalihydrat keinen Nd. hervor, sondern nur ein smaragdgrüne Färbung der Lsg. Beim Stehen an der Luft, schneller beim Durchleiten von O bräunt sich dieselbe, ohne daß ein Nd. ausfällt, indem Oxydation des Mn eintritt: d diese beendet ist, beginnt sich auch das Cr zu oxydieren, bis 60% desselben nat übergegangen sind, worauf sich allmählich eine dunkle Verb. niederschlägt, worin das Verhältnis $\text{Cr} : \text{Mn}$ konstant gleich 3 : 1 ist. Beim Behandeln mit F

bei raschem Erhitzen unter schwacher Explosion. HENSEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, (1885) 212).

		HENSEN.	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.15	8.88	9.02
MnO	25.12	25.21	25.26
CrO_3	53.05	53.31	53.42
H_2O	12.66 (Kristallwasser).	25.52	25.73 (Kristallw. + oxydiertem H des NH_3)

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{MnCrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99.98

H. *Kaliummanganochromat*. α) $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MnCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Entsteht als braunschwarze, kristallinische, u. Mk. homogene M., wenn in eine vierfach n-Lsg. von K_2CrO_4 ein gleiches Vol. einer einfach n-Lsg. von MnCl_2 eingetropft wird. Wird durch W. unter Abscheidung brauner Ndd. zersetzt, gibt aber mit verd. H_2SO_4 eine klare, orangerote Lsg., enthält demnach kein Chromimanganit. (Vgl. D.) GRÜGER (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 459). Wurde von BREINL u. KLAUDY (*Mitt. technol. Gewerbemus. Wien* 1877, 55) mit 1 Mol. W. erhalten. — Aus einem Ueberschuß einer verdünnten K_2CrO_4 -Lsg. entstehen in der Kälte keine einheitlichen Verbb., GRÜGER, in der Siedehitze das unter D) erwähnte Chromimanganit, GRÜGER; BREINL u. KLAUDY.

β) $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{MnCrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Ein solches wurde von HENSEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, (1885) 212) in der Weise erhalten, daß er den aus einer Mischung von K_2CrO_4 und MnSO_4 ausfallenden rotbraunen bis schwarzen Nd. mit konz. Lsg. von K_2CrO_4 auswusch, bis sich im Waschwasser H_2SO_4 nicht mehr nachweisen ließ, darauf mit A., schließlich mit HCl nachwusch, darauf in konz. h. Lsg. von CrO_3 auflöste (dies scheint GRÜGER, nach welchem sich der Körper nur zufällig bilden kann, unterlassen zu haben! EPHE.) und die Lsg. über H_2SO_4 verdunstete, oder indem er den Nd. mit einer konz. Lsg. von CrO_3 bei 180 bis 200° im Schießrohr erhitze. Auszuwaschen mit K_2CrO_4 , darauf mit W., A. und Ae. — Kristallinisches Pulver, braunviolett bis schwarzblau. Verliert bei 170 bis 180° die Hälfte des Kristallwassers, zersetzt sich beim Erhitzen nach $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{MnCrO}_4 = \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$. HENSEN.

		HENSEN.	
K_2O	15.82	15.12	14.97
MnO	23.29	23.55	23.42
CrO_3	49.54	49.90	49.77
H_2O	11.82	11.18	11.49
$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{MnCrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.97	99.75	99.65

Verlor bei 170 bis 180° 5.63, 5.78, 5.66 H_2O , ber. für 2 Mol. 5.91; bei Rotglut 7.52, 7.44 O, ber. für 3 O : 7.88.

Mangan und Wolfram.

Durch Zusammenschmelzen der Oxyde der beiden Metalle mit Kohle im elektrischen Ofen ließ sich keine Legierung gewinnen. SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 783; C.-B. 1901, I, 249).

A. *Manganowolframat*. a) MnWO_4 . α) *Wasserfrei*. — Natürlich als *Hübnerit*. — 1. Man schmilzt 1 T. Na_2WO_4 mit 2 T. MnCl_2 und 2 T. NaCl in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem mit Magnesia halbgefüllten hessischen Tiegel steht, im Windofen zusammen und zieht die langsam erkaltete Schmelze mit W. aus. So erhält man schöne, hellgranatbraune, bis 2 mm lange, dicke, stark glänzende Kristalle. Nebenbei bilden sich gelbe Nadeln; bei 5 T. Na_2WO_4 auf 1 T. MnCl_2 und 16 T. NaCl entstehen schmutzig gelbgrüne Nadeln. GEUTHER u. FORSBERG (*Ann.* 120, (1861) 273). Bei überschüssigem MnCl_2 bilden sich fast nur braungelbe, bis 8 mm lange, diamantglänzende Nadeln, bei überschüssigem Na_2WO_4 entsteht ein schmutzig kanariengelbes Kristallpulver, neben wenigen, aber 15 bis 20 mm langen, sehr dünnen, zerbrechlichen Nadeln. ZETZNOW (*Pogg.* 130, (1867) 749). Pulver der braunen Kristalle dunkelkanariengelb, D. 6.7. GEUTHER u. FORSBERG. Die künstlichen Kristalle sind monoklin. $a : b : c = 0.8315 : 1 : ?$; $\beta = ?$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $d\{102\}$. Meist Zwillinge nach a. $110) : (010) = 50^\circ 15'$; $(100) : (102) = 63^\circ 1'$; $(110) : (110) = 79^\circ 35'$. Auf b $17^\circ 52'$ Aus-

für 7 Mol. 10.69), beim Calcinieren 15.60% (ber. für 10 Mol. 15.26). WYROUBOFF. SCHREIBLER's Salz verlor hierbei 15.29% H_2O .

B. *Ammoniummanganwolframat*. $4(NH_4)_2O, Mn_2O_3, 12WO_3, 23H_2O$. — Man kocht zwölf Stunden lang 15 g Ammoniumparawolframat in 1 l W. mit einem Ueberschuß von Manganoxyd, dargestellt durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $MnCO_3$ bei Zimmertemp. Die heiße, rosafarbene Lsg. wird nach dem Filtrieren auf ein geringes Vol. eingedampft, worauf sie nach einigen Stunden kristallisiert. Große, rotgefärbte Oktaeder, ll. in W., aus dem sie umkristallisiert wurden. ROGERS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1904) 1475).

$4(NH_4)_2O$	5.77
Mn_2O_3	4.48
$12WO_3$	78.24
$23H_2O$	11.51

ROGERS u. SMITH.

$4(NH_4)_2O, Mn_2O_3, 12WO_3, 23H_2O$ 100.00

C. *Wolframanganosulfid*. $MnWS_2$? — Löst sich in W. mit gelber Farbe. BERZELIUS.

D. *Manganborowolframat*. $2MnO, 2H_2O, B_2O_3, 9WO_3, 15H_2O$. — Schöne, rosafarbene, wegen ihrer raschen Veränderlichkeit an der Luft nicht meßbare Kristalle. D.¹⁹ der gesättigten Lsg. ca. 3.19. KLEIN (*Compt. rend.* 93, (1881) 492; *Bull. soc. chim.* [2] 36, (1881) 205).

E. *Kaliummanganowolframat*. $3K_2O, 2MnO, 12WO_3, 16H_2O$. — Durch Vermischen äquimolekularer Lsgg. von $MnSO_4$ und $5K_2O, 12WO_3$. Weißer Nd., etwas gelblich; rhomboidale mikroskopische Prismen, stark lichtbrechend. Völlig unl. in W. Verlor bei 100° 5.21 H_2O , ber. für 10 Mol. 5.15. HALLOPEAU (*Compt. rend.* 127, (1898) 621; *Bull. soc. chim.* [3] 19, 955).

F. *Natriummanganoparawolframat*. $3Na_2O, 3MnO, 14WO_3, 36H_2O$. — Man mischt auf etwa 70° erwärmte Lsgg. gleicher Moleküle $MnSO_4$ und $3Na_2O, 7WO_3, 16H_2O$. Scheidet sich teils sofort, der Hauptmenge nach erst nach dem Erkalten aus. Weißes, resp. schwach gelblich gefärbtes, kristallinisches Salz. v. KNORRE (*Ber.* 19, (1886) 826).

			v. KNORRE.	
$3Na_2O$	186	4.33	4.51	
$3MnO$	213	4.96	4.81	4.25
$14WO_3$	3248	75.62	75.83	75.86
$36H_2O$	648	15.09	15.58	15.69
$3Na_2O, 3MnO, 14WO_3, 36H_2O$	4295	100.00		100.30

G. $3Na_2O, MnO_3, 5WO_3, 18H_2O$. — 100 g käuf. Natriumwolframat, in 100 g W. gelöst, werden bei Siedetemp. mit 5 g $MnSO_4$ in 10 g W. versetzt und zu dem ausfallenden Nd. 14 g Natriumpersulfat zugefügt. Die sich rot färbende Flüssigkeit wird eine Viertelstunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Sieden gehalten, sodann mit dem gleichen Vol. W. verdünnt, ausgeschiedenes MnO_3 abfiltriert und langsam abgekühlt. Kristalle von der Farbe des Kaliumbichromats, wenn mikrokristallinisch etwas gelblicher. In heißem W. ziemlich ll., in Lsg. beim Kochen unter Abscheidung von MnO_3 zersetzlich, ebenso bei mehrtägigem Stehen in der Kälte. Nicht aus W., wohl aber aus einer Lsg. von Natriumwolframat umkristallisierbar. Die Lsg. gibt mit den meisten Metallsalzlsgg. Ndd., auch mit Lsgg. von K-Salzen eine amorphe rote Fällung. — Poly- und Meta-wolframate geben ähnliche Salze. — Wird als „Doppelsalz von Natriummanganetrawolframat mit Natriumwolframat“ oder als „komplexes Doppelsalz der manganigen Säure und der Wolframsäure“ von der Konstitution $Mn(WO_4Na)_4, Na_3WO_4$ aufgefaßt. JUST (*Ber.* 36, (1903) 3619).

		JUST.
Na_2O	10.58	10.73
WO_3	66.00	65.93
MnO_3	4.95	4.91
H_2O	18.44	18.05
$3Na_2O, MnO_3, 5WO_3, 18H_2O$	99.97	99.72
act. O 0.841, ber. 0.91.		

kocht, verwandelt es sich in ein nicht weiter untersuchtes lösliches Doppelsalz, das beim Abdampfen kristallisiert. STRUVE.

	Bei 100°.		STRUVE.		COLORIANO.
MnO	71	80.47	81.41	80.42	80.91
MoO ₃	144	61.80	60.85	62.08	61.35
H ₂ O	18	7.73	7.82	7.50	7.70
MnMoO ₄ ,H ₂ O	233	100.00	100.08	100.00	99.98

γ) Mit $\frac{2}{3}$ Mol. H₂O. — Durch längeres Stehen des Dekahydrates an der Luft. Fast weiße, kristallinische, in W. unl. Täfelchen. MARCKWALD (*Dissert. Basel-Berlin 1895, 63*).

		MARCKWALD.
MnO	28.99	29.22
MoO ₃	58.77	58.25
H ₂ O	12.24	12.53

3(MnO,MoO₃),5H₂O 100.00 100.00

Verlor bei 50° 3.25% H₂O, bei 120° dann nichts mehr.

δ) Mit 10 Mol. H₂O. — Aus äquivalenten Mengen Na₂MoO₄ und MnSO₄ in Lsg. Weißlich gelber, käsiger, in W. unl. Nd. MARCKWALD (*Diss. Basel-Berlin 1895, 62*).

		MARCKWALD
MnO	17.98	17.89
MoO ₃	36.45	36.55
10H ₂ O	45.57	45.56
MnO,MoO ₃ ,10H ₂ O	100.00	100.00

C. Saure Ammoniummanganomolybdate. — α) 2[(NH₄)₂O,MnO,3MoO₃],5H₂O. — Kristallisiert aus verd. k. Lsgg. von 15 g MnSO₄ und der entsprechenden Menge 3(NH₄)₂O,7MoO₃ in je 100 ccm W. nach längerem Stehen über H₂SO₄ in orangegelben Kristallen, die sich beim Kochen mit W. unter Abscheidung von normalem Molybdat zersetzen. MARCKWALD.

		MARCKWALD.
2(NH ₄) ₂ O	8.66	8.43
2MnO	11.84	12.36
6MoO ₃	72.00	72.13
5H ₂ O	7.80	7.08
2[(NH ₄) ₂ O,MnO,3MoO ₃],5H ₂ O	100.00	100.00

β) (NH₄)₂O,3MnO,6MoO₃,16H₂O. — Durch fünfstündiges Erhitzen von MnSO₄ und 3(NH₄)₂O,7MoO₃ in Lsg. bei 150° im Schießrohr. Gelblich weiße, prismatische Kristalle, durch W. zersetzlich. MARCKWALD.

		MARCKWALD.
(NH ₄) ₂ O	3.67	3.72
3MnO	15.03	15.22
6MoO ₃	60.97	60.54
16H ₂ O	20.33	20.52
(NH ₄) ₂ O,3MnO,6MoO ₃ ,16H ₂ O	100.00	100.00

Verlor bei 100° 12.05% H₂O.

γ) (NH₄)₂O,2MnO,6MoO₃,16H₂O. — Man mengt die Lsg. von 25 g MnSO₄ und die äquivalente Menge 3(NH₄)₂O,7MoO₃ in je 50 ccm W. gelöst in der Kälte miteinander. Kristallisiert innerhalb 36 Stunden in blumenkohlähnlichen braunroten Massen; unter dem Mikroskop feine, homogene Nadeln, die an der Luft zu einem gelblichen, kristallinischen Pulver zerfallen und bei 100° alles W. abgeben. Zersetzt sich mit W. unter Abscheidung des normalen Salzes. MARCKWALD.

		MARCKWALD.
(NH ₄) ₂ O	3.86	3.81
2MnO	10.55	10.55
6MoO ₃	64.19	64.50
16H ₂ O	21.40	21.08
(NH ₄) ₂ O,2MnO,6MoO ₃ ,16H ₂ O	100.00	100.04

sein. Offenbar steht die beobachtete regelmäßige Aenderung der Zus. in Beziehung zu derjenigen der sauren Molybdate.

Die von ROSENHEIM u. ITZIG beschriebene Verb. (s. o.) hat vermutlich die Zus. $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (S. 405, c) gehabt, diejenige von PÉCHARD war $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. (S. 402, h). FRIEDHEIM u. SAMELSON.

I. *Manganimolybdänsäure*. (?) a) $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (?) — Kocht man zur Bildung von Ammoniummanganimolybdat (II i, S. 408) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$ mit $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und versucht das Ungelöste auszuwaschen, so löst sich der Rückst., wenn keine anderen Salze mehr vorhanden sind, mit tiefbrauner Farbe in W. Diese Lsg. läßt beim Abdampfen auf dem Wasserbade l. a. als dunkelbraunschwarze, glänzende, amorphe M. zurück, in W. l., daraus durch Salzlsgg., z. B. NH_4Cl , fällbar. NH_3 zerlegt in Ammoniummolybdat und in Manganoxydhydrat. Bildet sich auch bei der Zersetzung von III. d. und II. i. durch Kochen mit Wasser. STRUVE.

	Bei 100°.	STRUVE.
$2\text{Mn}_2\text{O}_3$	59.40	61.77
MoO_3	27.07	28.43
$4\text{H}_2\text{O}$	18.53	14.80
$2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100.00	103.00

b) $\text{MnO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (?) — Durch Umsetzung des in W. suspendierten Ba-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 . Die dunkelrote Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen im Vakuum eine schwarze, glänzende M. von glasigem Bruch ohne erkennbare Kristallisation. Lösl. in W. und A., scheidet beim Versetzen mit Alkali MnO_2 aus. PÉCHARD (*Compt. rend.* 125, (1897) 31). ROSENHEIM u. ITZIG (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 81) bestreiten die Existenz dieses Körpers.

II. *Ammoniumpermanganmolybdate und Ammoniummanganopermanganmolybdate*. a) $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Man verfährt wie bei b, β), verwendet aber H_2O_2 von 18.5%. Die rote Verbindung muß von beigemengtem gelben Manganoammoniummolybdat mechanisch getrennt werden. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

		FRIEDHEIM u. SAMELSON.	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104	8.07	8.28
MnO_2	87	6.74	6.76
7MoO_3	1008	78.20	78.44
$5\text{H}_2\text{O}$	90	6.98	6.52 (Diff.)
$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1289	99.99	100.00

b) $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3$. $\alpha\text{H}_2\text{O}$. — Man versetzt 300 ccm einer 25%igen wss. Lsg. von Ammoniumparamolybdat mit 25 ccm einer 2.8%igen Lsg. von Manganiacetat in Eisessig. Das Gemenge färbt sich zuerst hellgelb, beim Erhitzen zum Sieden mehr und mehr rot, schließlich rubinrot. Beim Erkalten kristallisieren prachtvoll glänzende Oktaeder. FRIEDHEIM u. ALLEMANN (*Mitt. d. naturf. Ges. Bern* 1904, 23).

		FRIEDHEIM u. ALLEMANN.	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156	9.47	9.30
MnO_2	87	5.28	5.16
9MoO_3	1296	78.69	78.54
$6\text{H}_2\text{O}$	108	6.56	7.00 (Diff.)
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1647	100.00	100.00

β) Mit 7 Mol. H_2O . — 1. Man fügt zu 100 ccm einer konz. Lsg. von MnCl_2 1.8 l einer gleichfalls konz. Lsg. von Ammoniumparamolybdat und sodann 800 ccm H_2O_2 von 2.5%; die stark gelb gewordene Flüssigkeit wird sodann längere Zeit auf der Flamme gekocht, wobei sie sich unter starker O-Abgabe und Ausscheidung von normalem Manganomolybdat tief rot färbt, und wird dann siedend heiß filtriert. Kristallisiert beim Abkühlen in homogenen, kleinen, roten, glänzenden Oktaedern. FRIEDHEIM u. ALSON (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 67).

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
3.4(NH ₄) ₂ O	176.80	9.53	8.88
0.6MnO	42.60	2.29	2.20
MnO ₂	87	4.70	4.75
10MoO ₃	1140	77.69	77.52
6H ₂ O	108	5.83	6.70 (Diff.)
[3.4(NH ₄) ₂ O, 0.6MnO], MnO ₂ , 10MoO ₃ , 6H ₂ O	1854.40	100.04	100.00
Disp. O: 0.875 %; Mn: O disp. = 0.086 : 0.053 = 8 : 5.			

e) 3[(NH₄)₂MnO, MnO, 10MoO₃, 10H₂O. - α) Man verreibt die Verb. 2[(NH₄)₂O, MnO, 3MoO₃, 5H₂O (vgl. S. 398) fein mit W. und versetzt das sd. Gemenge tropfenweise mit KMnO₄. Das sich anfangs ausscheidende normale Manganomolybdat geht wieder in Lsg., worauf schließlich Mangandioxydhydrat ausfällt. Aus dem tiefroten Filtrat kristallisieren beim Erkalten schöne, rotglänzende Rhomboeder. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
³⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O	120	6.40	6.8
⁹ / ₁₀₀ MnO	49.14	2.62	2.8
MnO ₂	87	4.63	4.71
10MoO ₃	1440	76.75	76.28
10H ₂ O	180	9.59	9.41 (Diff.)
[³⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O, ⁹ / ₁₀₀ MnO], MnO ₂ , 10MoO ₃ , 10H ₂ O	1876.14	99.99	100.00

β) Arbeitet man wie zur Darstellung von IV, d, α), (S. 406) benutzt man aber die 3 ¹/₂ fache Menge Ammoniumparamolybdat, so erhält man einen Körper, welcher dasselbe Verhältnis von MnO₂:MoO₃ wie α) aufweist, aber nur sehr geringe Mengen MnO enthält. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
²⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O	149.16	8.13	8.74
¹ / ₁₀₀ MnO	10.40	0.55	0.42
MnO ₂	87	4.75	4.73
10MoO ₃	1440	78.68	78.44
8H ₂ O	144	7.87	7.67 (Diff.)
[²⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O, ¹ / ₁₀₀ MnO], MnO ₂ , 10MoO ₃ , 8H ₂ O	1830.56	99.98	100.00

f) 4(NH₄)₂O, MnO₂, 11MoO₃, 7H₂O. — Man erhitzt reines Mangandioxydhydrat, dargestellt nach FÜRCHHAMMER (vgl. S. 254), mit einer wss. Lsg. von Ammoniumparamolybdat und 12 Mol. MoO₃ vier Monate lang auf dem Wasserbade und verdampft nach Abfiltrieren des unzersetzten Dioxydhydrates bei 70°, worauf sich das Salz beim Erkalten abscheidet. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
4(NH ₄) ₂ O	208	10.37	10.21
MnO ₂	87	4.34	0.784 disp. O = 4.52 MnO ₂
11MoO ₃	1584	79.00	78.95
7H ₂ O	108	6.28	10.06 (Diff.)
4(NH ₄) ₂ O, MnO ₂ , 11MoO ₃ , 7H ₂ O	1987	99.99	100.004

g) 4[(NH₄)₂MnO, MnO₂, 11MoO₃, 8H₂O. — Man arbeitet wie zur Darstellung des Körpers 3:1:9 (vgl. S. 400; II, b β), verwendet jedoch H₂O₂ von 3 %, also 20 % mehr desselben. Aeußeres wie bei b, β). FRIEDHEIM u. SAMELSON.

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
³⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O	185	9.11	8.90
⁴ / ₁₀₀ MnO	31.5	1.55	1.44
MnO ₂	87	4.28	4.48
11MoO ₃	1584	77.97	77.88
8H ₂ O	144	7.09	7.50
[³⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O, ⁴ / ₁₀₀ MnO], MnO ₂ , 11MoO ₃ , 8H ₂ O	2031.5	100.00	
Disp. O: 0.814 %.			

3(NH₄)₂O, MnO₂, 12MoO₃, 5H₂O? — 1. Man vermischt heiße Lsg und Manganosalz und behandelt den ausfallenden Nd. in f. von KMnO₄; das gebildete MnO₂ wird abfiltriert. — 2. Man

d) $\alpha)$ $2K_2O, MnO, MnO_2, 9MoO_3, 8H_2O$. — 1. Beim Kochen von $K_2O, 3MoO_3$ mit Manganhydroxyd färbt sich die Flüssigkeit allmählich schön rot und scheidet, wenn sie siedend heiß filtriert wird, beim Erkalten rote, glänzende Kristalle aus, durch Umkristallisieren zu reinigen. STRUVE. — 2. Besser leitet man Cl durch eine heiße Lsg. von $K_2O, 3MoO_3$ und fügt allmählich eine Lsg. von $MnSO_4$ hinzu, solange sich die Flüssigkeit noch dunkler rot färbt. Nach einiger Zeit beginnt das Salz sich kristallinisch abzuscheiden und ist nach dem Abspülen mit W. rein. Aus der Mutterlauge erhält man bei völligem Erkalten und Abdampfen noch mehr desselben Salzes. — Orangerote, glänzende, luftbeständige Rhomboeder. STRUVE; FRIEDHEIM u. SAMELSON. — Verliert bei 100° 5.22% W. ($9H_2O = 5.14$), bei 160° 6.38% ($11H_2O = 6.29$) und wird dabei etwas dunkler. Bei höherer Temp. entweicht das letzte Mol. W., das Salz wird schwarz, schmilzt und erstarrt beim Erkalten braunrot kristallinisch. — Löst sich in 384 T. W. von 17° , leichter in sd., wobei es teilweise unter Abscheidung von I. a. zersetzt wird. $AgNO_3$ und $HgNO_3$ fallen aus der Lsg. entsprechende Doppelsalze. Das Silbersalz ist voluminös, fleischfarben, setzt sich leicht ab, läßt sich aber anscheinend nicht auswaschen. Das Merkursalz löst sich in großem Ueberschuß des Mangansalzes, in überschüssigem $HgNO_3$ verwandelt es sich, ohne sich aufzulösen, in kleine goldgelbe Nadeln. STRUVE. Dieser hatte der Verbindung infolge falscher Analysenmethode die Formel $2K_2O, Mn_2O_3, 16MoO_3, 12H_2O$ gegeben: nach FRIEDHEIM u. SAMELSON hat sie obige Zusammensetzung.

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
$2K_2O$	188	10.52	10.78
Mn_2O_3	158	8.83	8.89
$9MoO_3$	1296	72.58	72.29
$8H_2O$	144	8.06	8.04 (a. d. Diff.)
	1786	99.99	

Für die von STRUVE aufgestellte Formel berechnen sich: K_2O , 14.97%; Mn_2O_3 , 5.02%; MoO_3 , 73.15%; H_2O , 6.86%.

$\beta)$ $3[K_2, Mn]O, MnO_2, 9MoO_3, 6H_2O$. — Man löst in 1 l W. von 70 bis 80° allmählich unter Umrühren 30 g Kaliumparamolybdat und fügt sofort 7.96 g $MnCl_2$ (wasserfrei) in 200 ccm W. hinzu. Die hellgelbe Lsg. wird mit 350 bis 400 ccm einer kaltges. Kaliumpersulfatlsg. stark zum Sieden erhitzt, wobei sie sich dunkelgelb färbt. Sobald an der Oberfläche Kristallbildung eintritt, wird filtriert. Es scheiden sich sofort schwerl. goldgelbe, mkr. Kristalle aus, die von der noch 60 bis 70° warmen Mutterlauge abgesaugt werden; aus letzterer kristallisiert später $K_2O, 3MoO_3$. FRIEDHEIM u. ALLEMANN (*Mitt. naturf. Ges. Bern* 1904, 23).

FRIEDHEIM u. ALLEMANN.			
$^{40}/_{17}K_2O$	270.94	15.34	15.33
$^{55}/_{17}MnO$	8.85	0.46	0.44
MnO_2	87.00	4.91	4.91
$9MoO_3$	1296	73.21	73.33
$6H_2O$	108	6.10	5.93 (Diff.)
$[^{40}/_{17}K_2O, ^{55}/_{17}MnO], MnO_2, 9MoO_3, 6H_2O$	1770.29	100.00	100.00

e) $4[K_2, Mn]O, MnO_2, 11MoO_3, 7H_2O$. — Darstellung analog der entsprechenden Ammoniumverbindung II, g, S. 402. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

FRIEDHEIM u. SAMELSON.			
$^{39}/_{19}K_2O$	334.08	15.45	15.84
$^{55}/_{19}MnO$	32	1.48	1.34
MnO_2	87	4.01	4.13
$11MoO_3$	1584	73.23	72.74
$7H_2O$	126	5.82	5.95 (Diff.)
$[^{39}/_{19}K_2O, ^{55}/_{19}MnO], MnO_2, 11MoO_3, 7H_2O$	2163.08	99.99	100.00

Disp. O: 0.76%.

f) $3K_2O, MnO_2, 12MoO_3, 4H_2O$. — Analog dem entsprechenden NH_4 -Salz II h (S. 402), n PÉCHARD angeblich erhalten. Konnte aber weder von ROSENHEIM u. ITZIG, noch von FRIEDHEIM u. SAMELSON wiedergewonnen werden.

		ROSENHEIM u. ITZIG. Mittel vieler Analysen.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5.51	5.87
K_2O	4.98	4.92
Mn_2O_3	8.88	8.46
MoO_3	76.85	76.88
H_2O	4.78	4.87
$\text{K}_2\text{O}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.80

Nach FRIEDHEIM u. SAMELSON (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 99), besitzt dieser Körper wahrscheinlich die Zus. $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{MnO}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$, da die Analysenmethode von ROSENHEIM u. ITZIG nicht einwandfrei war.

d) $3[\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{Mn}]\text{O}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3$ mit 6 oder $10\text{H}_2\text{O}$. — α) Ein Gemenge der Lsgg. von Ammoniumparamolybdat und Manganosulfat, welches zur Darst. der Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{MnO}, 6\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 398) dient, wird auf dem Wasserbade sehr langsam mit KMnO_4 versetzt, wobei sich zuerst normales Manganomolybdat vermengt mit einem braunen Körper ausscheidet, die sich jedoch bei weiterem tropfenweisen Zusatz von KMnO_4 fast völlig zu einer schön roten Flüssigkeit lösen. Kristallisiert nach dem Filtrieren und Abkühlen in glänzend roten, kleinen Rhomboedern, während die Mutterlauge fast farblos bleibt. FRIEDHEIM u. SAMELSON (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 91).

		FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$20\%(\text{NH}_4)_2\text{O}$	115.8	6.40
$2\% \text{K}_2\text{O}$	21	1.16
$2\% \text{MnO}$	39.45	2.18
MnO_2	87	4.80
10MoO_3	1440	79.51
$6\text{H}_2\text{O}$	108	5.96
$20\%(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\% \text{K}_2\text{O}, 2\% \text{MnO}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	1811.25	100.01

β) Ein Körper von sehr ähnlicher Zusammensetzung entstand statt der Verbindung II.e, α , wenn man dieselbe gestört kristallisierte. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

		FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$20\%(\text{NH}_4)_2\text{O}$	133.2	7.10
$2\% \text{K}_2\text{O}$	20.1	1.07
$2\% \text{MnO}$	15	0.80
MnO_2	87	4.64
10MoO_3	1440	78.80
$10\text{H}_2\text{O}$	180	9.60
$20\%(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\% \text{K}_2\text{O}, 2\% \text{MnO}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	1875.8	100.01

e) $4[\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{Mn}]\text{O}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$. — Man reduziert ein Gemenge von 5%iger KMnO_4 -Lsg. mit der sechsfachen Menge 25%iger Ammoniumparamolybdatlsg. bei Siedehitze durch tropfenweisen Zusatz von A., bis die violette Färbung des KMnO_4 einer rein roten Platz gemacht hat. Scheidet sich beim Erkalten ohne Beimengung von MnO_2 in glänzend roten, kleinen Rhomboedern aus, während die Mutterlauge fast farblos wird. FRIEDHEIM u. SAMELSON.

		FRIEDHEIM u. SAMELSON.
$40\%(\text{NH}_4)_2\text{O}$	160	8.66
$10\% \text{K}_2\text{O}$	72	3.74
$2\% \text{MnO}$	11	0.58
MnO_2	87	4.68
10MoO_3	1440	77.52
$5\text{H}_2\text{O}$	90	4.84
$40\%(\text{NH}_4)_2\text{O}, 10\% \text{K}_2\text{O}, 2\% \text{MnO}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	1860	99.97

V. *Natriumpermanganmolybdate und Natriummanganopermanganmolyb-*

a) $3\text{Na}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 12\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$. — Analog dem entsprechenden NH_4 -Salz angegeben von PÉCHARD erhalten, doch ist dessen Formel nach ROSENHEIM u. ITZIG unbegründet. Es kristallisiert in tiefroten Prismen stets mit Manganosalz vermischt und ist nicht rein zu erhalten. ROSENHEIM u. ITZIG.

5(NH ₄) ₂ O	170	3.94	GIBBS.
10MnO	710	16.46	3.95
2P ₂ O ₅	284	6.58	16.80
20MoO ₃	2880	66.76	6.46
10H ₂ O	270	6.26	67.27
5(NH ₄) ₂ O, 10MnO, 2P ₂ O ₅ , 20MoO ₃ , 10H ₂ O	4314	100.00	5.94
			99.92

K. *Natriummanganopyrophosphormolybdat*. 9Na₂O, 7MnO, 2P₂O₅, 22MoO₃, 57H₂O. — In einer sd. Lsg. von Na₄P₂O₇ wird MoO₃ möglichst im Ueberschuß aufgelöst und die so erhaltene Flüssigkeit mit einer Lsg. von MnCl₂ versetzt. Der hellrötliche Nd., welcher zuerst ausfällt, ist amorph, wird aber beim Stehen unter der Mutterlauge, welche Na-Salz im Ueberschuß enthalten soll, in eine Masse von prachtvollen, gelben Kristallen verwandelt. Aus heißem W. umkristallisiert schwefelgelbe Kristalle, fast unl. in kaltem W. in heißem unter Zersetzung und Abscheidung eines hellgelben, flockigen Nd. und einer sherryfarbenen Lsg. zersetzlich. Bei längerem Stehen und Abkühlen geht jedoch die Farbe der Lsg. wieder zurück und die Flocken verwandeln sich in die glänzenden Kristalle des ursprünglichen Salzes. GIBBS (*Am. Chem. J.* 17, (1895) 85).

9Na ₂ O	558	10.08	GIBBS.
7MnO	497	8.99	9.84
2P ₂ O ₅	284	5.13	9.36
22MoO ₃	3168	57.26	5.13
57H ₂ O	1026	18.54	57.16
9Na ₂ O, 7MnO, 2P ₂ O ₅ , 22MoO ₃ , 57H ₂ O	5533	100.00	18.58
			100.07

Mangan und Uran.

A. *Uranylmanganooacetat*. a) Mn(CH₃CO₂)₂, UO₂(CH₃CO₂)₂, 6H₂O. — Aus der Mutterlauge von b). Verwittert nicht. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 872); WESSELSKY (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 55). Rhombisch; a : b : c = 0.683 : 1 : 0.3942. Beobachtete Formen: b{010}, p{110}, g{021}, r{101}, o{111}. Prismatisch nach p. (110) : (010) = 57°40'; (021) : (021) = 76°30'; (101) : (101) = 43°50'; (111) : (110) = 53°37'; (111) : (101) = 18°30'. RAMMELSBERG (*Chem. Abh.* 439).

			RAMMELSBERG.		
Mn	55	8.20	7.90	8.68	8.73
U	240	35.77	36.14	33.66	36.41
20	82	4.77			
4CH ₃ CO ₂	286	35.16			
6H ₂ O	108	16.10			
Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ , UO ₂ (CH ₃ CO ₂) ₂ , 6H ₂ O	671	100.00		14.75	15.75

b) Mn(CH₃CO₂)₂, 2UO₂(CH₃CO₂)₂, 12H₂O. — Kristallisiert als erster Anschuß aus Lsgg. gleicher Moleküle der Komponenten, beim Stehen an der Luft oder beim Verdunsten in gelinder Wärme. RAMMELSBERG, WESSELSKY. Rhombisch; a : b : c = 0.7535 : 1 : 0.4957. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, r{101}, o{111}, n{232}. (110) : (010) = 53°0'; (101) : (101) = 66°40'; (111) : (010) = 37°30'; (232) : (010) = 74°34'; (111) : (111) = 55°0'. RAMMELSBERG (*Chem. Abh.* 438). Verwittert an trockener Luft. RAMMELSBERG. Verliert über konz. H₂SO₄ 7.43% H₂O, den Rest bei 100°, WESSELSKY.

			WESSELSKY.		RAMMELSBERG.
Mn	55	4.70	4.56		4.98
2U	480	41.07	40.65	40.46	41.31
40	64	5.48			
6CH ₃ CO ₂	354	30.27			
12H ₂ O	216	18.48		18.16	18.22
Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ , 2UO ₂ (CH ₃ CO ₂) ₂ , 12H ₂ O	1169	100.00			

B. Der *Fritzscheit*, welcher in anscheinend quadratischen Tafeln mit vorzüglicher Spaltbarkeit vom spez. Gew. 3.5, Härte 2 bis 2.5 vorkommt, scheint ein Uranoxyd zu sein; er enthält jedoch auch V₂O₅ und P₂O₅ nebst Wasser. FRITZSCHE u. hüttenm. Ztg. 24, 302; Dana's Syst. 6. Ed., 860).

Nach PELOUZE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1047) werden 100 T. Ag durch 56.018, nach DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 174; *J. B.* 1850, 4) werden sie durch 56 T. AsCl_3 gefällt, was (bei Ag 107.93, Cl 35.457) zu den Atomgewichten 75.01 und 74.95 für As führt. Aus Versuchen von WALLACE (*Phil. Mag.* [4] 18, 279; *J. B.* 1859, 96), bei welchen das Verhältnis zwischen AsBr_3 und Ag bestimmt wurde, ergibt sich (für Br = 79.962) das Atomgewicht 74.235. Endlich führen KESSLER's Versuche (III, 1, bei At.-Gew. des Cr), bei welchen 100 T. As_2O_3 durch 41.172 T. KClO_4 oxydiert werden konnten, falls man $\text{KClO}_4 = 122.59$ setzt, zu dem Atomgewicht 75.25 für As. Als allgemeines Mittel sämtlicher damals in Frage kommenden Versuche berechnete CLARKE (*Atomic Weights*, Washington 1882, 188) $\text{As} = 75.09$ für O 16 und $\text{As} = 74.918$ für H = 1. S. auch v. D. PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, (1886) 499). — Durch Ueberführung von Natriumpyroarsenat in Chlorid mittels HCl fand HIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 1044) das Atomgewicht zu 74.9158 ± 0.00222 . Nach ähnlicher Methode fand EBAUGH durch Behandeln von Ag_3AsO_4 im HCl-Strom und von $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ im HCl- und HBr-Strom, im ersteren Falle unter nachträglichem Ueberführen des erhaltenen AgCl im H-Strom in Ag als Mittel von 26 Versuchen 75.008 ± 0.003 , EBAUGH (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 489; *C.-B.* 1902, II, 331).

G. *Allgemeines über die Verbindungen des Arsens.* a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Das Arsen ist ausschließlich drei- und fünfwertig. Verbindungen von scheinbar anderer Wertigkeit, wie AsH oder AsJ_2 , besitzen zweifellos nicht das einfache Molekulargewicht, sondern enthalten eine Kette oder einen Ring von As-Atomen, wie das As überhaupt zur Polymerisation neigt (vgl. gelbes As , As_2O_3 u. a. m.). — Der Charakter des As ist vorwiegend der eines elektronegativen Elementes, obgleich es in gewissen Verbindungen, wie Arsensulfat auch als metallischer Bestandteil auftreten kann. Von den O-Verbb. des As fungiert As_2O_3 als das Anhydrid einer schwächeren, As_2O_5 als das einer stärkeren Säure, welche Derivate einer Ortho-, Pyro-, Meta- und anderer kondensierter Formen bilden, jedoch sind die freien, hydroxylhaltigen Säuren nicht, oder nicht mit genügender Sicherheit bekannt. Besonders ausgedehnt ist das Gebiet derjenigen As-Verbb., in denen der am As haftende O ganz oder teilweise durch S ersetzt ist. — Ueber das Verhalten im AsCl_3 s. dieses. — Die Existenz einer gasförmigen Wasserstoffverbindung weist das As gleichfalls in die Reihe der Metalloide.

b) *Spektrum.* — Das Bogenspektrum zeigt im ganzen sichtbaren Teil nicht eine einzige Linie, dagegen sehr viele zwischen λ 3000 und λ 2000. Bei λ 2349 und 2288 liegen die beiden Hauptlinien. KAISER u. RUNGE (*Wied. Ann.* 52, 93; *J. B.* 1898, 154). — Emissions- und Absorptionsspektrum des Dampfes sind erheblich verschieden. EVERSHED (*Phil. Mag.* [5] 39, 460; *J. B.* 1895, 220). Ältere Untersuchungen über das Spektrum vgl. THALÉN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 18, (1869) 244); CIAMICIAN (*Wied. Ann.* 1878, 2. Abt. 867); KIRCHHOFF (*Ber. Berl. Akad.* 1861); HUGGINS (*Trans. Roy. Soc.* 1864, 139); HUNTINGTON (*Am. J. sci.* (Sill.) [3] 22, (1881) 214); HARTLEY u. ADENEY (*Trans. Roy. Soc.* 1884, 124).

c) *Physiologisches resp. pharmakologisches Verhalten der As-Verbindungen.* — Die As-Verbindungen wirken sämtlich giftig, auch die unl., da sie im Organismus in lösl. Verbb. übergeführt werden. AsH_3 bewirkt Gehirnerscheinungen, namentlich heftigen Kopfschmerz, gleichzeitig findet eine tiefgehende Veränderung der roten Blutkörperchen, Gelbsucht und Auftreten von Blut im Harn statt. Die meisten anderen As-Verbindungen bewirken, meist nach Ueberführung in As_2O_3 oder H_2AsO_4 , einerseits intensive Kreislaufstörungen, andererseits wirken sie als Ätzmittel. Bei akuten Vergiftungen findet man hochgradige Hyperämie und Erweiterung der Gefäße der Magen- und Darmschleimhaut, starke Herabsetzung des Blutdruckes und Herzlähmung. Eine direkte Wirkung auf das Zentralnervensystem findet nicht statt. Bei chronischer Vergiftung treten Katarrhe der Schleimhäute, Verfettung der parenchymatösen Organe, chronische Nierenentzündung, motorische Lähmungen und Gebi-

MANN (*Z. angew. Chem.* 18, 491; *C.-B.* 1905, I, 1301). — Bei Ggw. von O geht der anfängliche Zerfall in As und H mit wachsender As-Abscheidung immer mehr in den Oxydationsvorgang $4\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{As} + 6\text{H}_2\text{O}$ über. LOCKEMANN.

Schon die Hitze einer Spiritusflamme reicht hin, das Gas in As und H zu zersetzen. GAY-LUSSAC. Hierbei liefern 2 Vol. AsH₃ 3 Vol. Wasserstoff. SOUBEIRAN. Auf dieser Zersetzung beruht der bekannte Nachweis des As nach MARSH-BERZELIUS (*N. Edinb. Phil. J.* 1838, 229; *Rep. Pharm.* 9, (1837) 220). Neuere, besonders wichtige Arbeiten über die Ausführung dieser Probe: THIELE (*Ann.* 265, 55; *J. B.* 1891, 2448); LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* 18, 416; *C.-B.* 1905, I, 1336); LING u. RENDLE (*Analyst* 31, 37; *C.-B.* 1906, Ia, 897); VAMOSSY (*Bull. soc. chim.* [3] 85, 24; *C.-B.* 1906, Ia, 703); GAUTIER (*Bull. soc. chim.* [3] 85, 207; *C.-B.* 1906, Ib, 1690); RECKLEBEN u. LOCKEMANN (*Z. angew. Chem.* 19, 275; *C.-B.* 1906, Ia, 1049). — AsH₃ zersetzt sich nicht beim Durchleiten durch eine auf 225° erhitze Spirale, bei 240° erfolgt jedoch im Laufe einer Stunde eine Dissoziation und Abscheidung von As an den kälteren Teilen der Spirale. O. BRUNN (*Ber.* 22, (1849) 8205). In der Hitze aus AsH₃ abgeschiedenes As bildet mit der Lupe erkennbare Kristalle vgl. S 420. COOKE. Die Zers. in der Hitze dient zum Nachweis des As, vgl. oben, kann aber auch zur Gewichtsbestimmung desselben benutzt werden, vgl. POLENSKE (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 5, 357); KÜHN u. SÄGER (*Ber.* 23, (1850) 1798), (Fixierung auf einem gewogenen Pt-Draht); DRAPER (*Dingl.* 204, (1872) 386; *J. B.* 1872, 901); LEHMANN (*Russ. Z. Pharm.* 27, 193; *J. B.* 1888, 2615); CHAPMAN u. LAW (*Analyst* 30, 806; 31, 8; *C.-B.* 1905, II, 1578); BISHOP (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 178; *C.-B.* 1906, Ib, 1460); BERTRAND u. VAMOSSY (*Ann. Chim. Phys.* [8] 7, 523; *C.-B.* 1906, Ib, 1461); SANGERS (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 431); GOOCH u. MOOSELEY (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 127); SCHMIDT (*ebendasselbst* 1, (1892) 353); RETZGER (*ebendasselbst* 4, (1893) 405, 439).

Dunkle elektrische Entladungen zerlegen AsH₃ in As und H. OGIER. Elektrische Funken zersetzen ohne Explosion, BERTHELOT (*Compt. rend.* 93, (1880) 615), ein einziger elektrischer Funke bewirkt reichliche Abscheidung von As, nach wenigen Augenblicken ist die Zers. vollständig. OGIER. Hierdurch lassen sich sehr kleine Mengen As nachweisen. v. KLOBUKOW (*Z. anal. Chem.* 29, 129; *J. B.* 1890, 2377); WOLFF (*C.-B.* 1891, II, 776; *J. B.* 1891, 2398).

2. Verhalten gegen Sauerstoff. — AsH₃ läßt sich in Berührung mit Luft oder Sauerstoff durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken entzünden und verbrennt mit blauweißer Flamme zu W. und As₂O₃, oder, bei Ggw. einer ungenügenden Menge O, unter Abscheidung von As. Mit überschüssigem O gemischt verpufft es beim Entzünden heftig, wobei 2 Vol. AsH₃ 3 Vol. O verbrauchen. DUMAS, SOUBEIRAN: $2\text{AsH}_3 + 6\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gegen STROMEYER (*Comment. Soc. Götting.* 16, 141), und THENARD, welche, ersterer wegen Beimengung von H, andere Verhältnisse fanden. — In Berührung mit lufthaltigem W., STROMEYER, oder mit (feuchter?) Luft gemengt, SOUBEIRAN, scheidet das Gas nach längerer Zeit As ab; nach BRUNN (*Ber.* 22, (1849) 3203) entsteht hierbei As₂H₂. Luftfreies W. verändert auch bei langem Stehen im Lichte nicht. BRUNN vgl. oben.

3. Gegen P, PCl₃, PCl₅, AsCl₃, BBr₃ und WCl₆. — Erhitzt man P bis zum Verdampfen in AsH₃, so entstehen durchsichtige, beim Erkalten erstarrende Tropfen von Arsenphosphid (vgl. bei diesem), und schwer entzündlicher PH₃. SOUBEIRAN. — H₃PO₄ ist ohne Einwirkung. PARSONS. PCl₃ bildet Arsenphosphid und HCl. — PCl₅ bildet PCl₃ und As₂H₂ nach: $\text{PCl}_5 + \text{AsH}_3 = \text{PCl}_3 + \text{AsH} + 2\text{HCl}$. JANOWSKY. — AsH₃ zersetzt sich mit AsCl₃ in As und HCl, JANOWSKY, mit einer chlorwasserstoffsäuren (oder schwefelsäuren) Lsg. von As₂O₃ in As und Wasser. Bei Ggw. von überschüssiger HCl ist die As Abscheidung vollständig, aus schwefelsaurer Lsg. fast vollständig, aus reiner wss. Lsg. von As₂O₃ erfolgt dieselbe nicht. TRIVOLI (*C.-B.* 1887, 1097; *Chem. Ztg. Rep.* 1887, 217). BBr₃ gibt ein Additionsprodukt, vgl. bei As und Bor. — WCl₆ liefert mit AsH₃ bei 200 bis 300° eine Verb. WAs₂; in flüssigem NH₃ bildet sich W₂AsCl₆. DEFACQZ (*Compt.* 132, (1901) 138).

Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen. — S gibt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff, es sublimiert As und später Arsensulfid. GAY-

mit viel CO₂ gemengt, so wird es durch Cl ohne Feuererscheinung zerlegt, auch dann zeigt sich das abgeschiedene As frei von Wasserstoff. SOUBEIRAN. Aus einem Gemenge von AsH₃ und H₂S schlägt Cl Arsensulfid nieder. STROMEYER. — Chlorwasser bildet mit Arsenwasserstoff HCl und As₂O₃ oder H₃AsO₄.

6. *Gegen Halogensäuren und deren Salze.* — Gasförmiger HCl und AsH₃ bilden braune Wolken von As, die sich als metallisch glänzender Ueberzug absetzen. JANOWSKY. Bei längerem Durchleiten durch HCl bildet sich AsCl₃. NAPOLI (*Am. J. sci. (Sil.)* [2] 18, 180; *J. B.* 1854, 355). — In gasförmigem Cl₂O verbrennt AsH₃ mit blauer Flamme zu As₂O₃ und HCl, und, wenn es nicht im Ueberschuß einwirkt, unter Entwicklung von Chlor. BALARD. — HClO₄ ist in neutraler und saurer Lsg. ohne Einw., in alkal. entstehen As und Chlormetall. PARSONS. Nach RECKLEBEN u. LOCKEMANN wirkt neutrale KClO₄-Lsg. nur langsam; nach dem Ansäuern und Zusetzen eines Tropfens AgNO₃ als Katalysator ist die Rk. nach einigen Stunden nach: AsH₃ + HClO₄ = As(OH)₃ + HCl beendet. — HBr wirkt auf AsH₃ nicht ein. PARSONS. — Neutrales KBrO₃ ist gegen AsH₃ indifferent; nach Zusatz einer Spur AgNO₃ reagiert es jedoch nach: 3AsH₃ + 4HBrO₃ = 3H₂AsO₄ + 4HBr. Die angesäuerte Lsg. reagiert schneller und ohne Katalysator. HJ wirkt nicht ein, HJO₃ bildet As₂O₃ und freies Jod. PARSONS. — Entgegen PARSONS' Annahme der B. von As₂O₃ vollzieht sich die Rk. nach: 5AsH₃ + 8HJO₃ = 5H₂AsO₄ + 8J + 4H₂O. RECKLEBEN u. LOCKEMANN.

7. *Gegen Oxyde und Säuren des Stickstoffs.* — N₂O₄, HNO₃, STROMEYER, und HNO₂, PARSONS, zersetzen das Gas augenblicklich unter Oxydation des H und Abscheidung von As, welches sich dann auch oxydiert. Rauchende HNO₃ bewirkt Explosion und Entflammung. STROMEYER. Läßt man das Gas unter eine mit HNO₃ gefüllte Glocke treten, so verschwindet es völlig, die Wandungen mit einer braunen Schicht bedeckend. SOUBEIRAN. Nach SIMON (*Pogg.* 41, (1837) 563) ist konz. HNO₃ ohne Wirkung. — HCNS wirkt nicht ein. PARSONS.

8. *Gegen Metalle, Alkalihydroxyde und -sulfide.* — Erhitztes K oder Sn, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, oder Zn, DUMAS, Natrium, JANOWSKY, entziehen dem Gase alles As, H vom anderthalbfachen Vol. zurücklassend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD erhielten aus 1 Vol. AsH₃ 1,37 bis 1,55 Vol. H; DUMAS 1,48. Da sich AsH₃ auch beim Erhitzen für sich zersetzt, und bei Anwendung von AsH₃ sich ein Teil des As für sich abscheidet, so scheint das Sn nicht wesentlich zur Zersetzung beizutragen. SOUBEIRAN. S. jedoch DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, (1826) 356). — Ueber Einwirkung auf Ca und Bildung von Ca₃As₂, LEBEAU (s. d.). — Besonders die NH₃-Lsg. der Alkalimetalle gibt beim Behandeln mit AsH₃ Arsenide (s. d.). LEBEAU. Lösungen der Metalle in AsH₃, welche den Metallammoniumverbindungen, M.NH₃, entsprechen, sind nicht bekannt. — Erhitztes KOH oder NaOH zersetzen das Gas schnell unter Bildung von Kaliumarsenit, welches bei stärkerem Erhitzen in mit Kaliumarsenid gemengtes Kaliumarsenat übergeht; dabei wird nicht allein der H des AsH₃ frei, sondern zugleich auch der des KOH, welches den O zur Bildung des As₂O₃ liefert. SOUBEIRAN. Beim Durchleiten durch ein mit Stücken von KOH gefülltes Rohr wird As aus AsH₃-haltigem H aufgenommen. KÜHN u. SÄNGER (*Ber.* 23, (1890) 1798). Wss. oder alkoholisches KOH oder NaOH sind ohne Wirkung. SCHENKEL u. RICHNER (*Jahrb. prakt. Pharm.* 19, (1849) 257); DRAGENDORFF (*J. russ. phys. Ges.* 5, 159; *J. B.* 1866, 215). — Leitet man mit AsH₃ verunreinigten H₂S über auf 350° bis 360° erhitzte Kalischwefelleber (II, 1, 45), so wird der AsH₃ völlig zurückgehalten, wahrscheinlich nach: 2AsH₃ + 8K₂S₂ = 2K₃AsS₃ + 3H₂S. V. D. PFORDTEN (*Ber.* 17, (1884) 2897). Vgl. Bd. I, 1, 391.

9. *Gegen BaO und CaO.* — Erhitztes BaO wird im Gase unter Freiwerden von H zu einem braunschwarzen Gemenge von Baryumarsenit und Baryumarsenid. SOUBEIRAN. Erhitztes CaO zersetzt nicht anders als Hitze allein. SOUBEIRAN.

10. *Gegen Metallsäuren und deren Salze.* — Chromsäure wird in neutraler

sich bei der Umwandlung des Arsenikglases in eine porzellan- oder schmelzartige M., wie solche bei längerem Aufbewahren eintritt. Hierbei beobachtete HAUSMANN (*Ann.* 74, 188; *J. B.* 1850, 317) einmal das Auftreten von freiliegenden, bis zu 1 mm großen Oktaedern. Vgl. auch b) und c). — Durchsichtige, lebhaft glänzende, regelmäßige Oktaeder und Tetraeder mit oktaedrischer Spaltbarkeit. D. des undurchsichtig gewordenen Arsenikglases, 3.529 TAYLOR (*Phil. Mag.* *J.* 9, (1836) 482), 3.695 GUIBOURT, des emailartigen As₂O₃ bei 12.5° und Wägung unter Petroleum 3.6461, des oktaedrischen bei Wägung unter W. 3.6283; doch ist diese letzte Bestimmung, wie anscheinend alle früheren durch die Löslichkeit des As₂O₃ in W. beeinflusst. CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 247). D. des durch Digestion des As mit HNO₃ und Auswaschen erhaltenen As₂O₃ 3.7202. KARSTEN. — Ausdehnungskoeffizient 0.00012378. FIZEAU (*Compt. rend.* 62, (1866) 1133). — Spez. Wärme 0.1279, REGNAULT. Thermochemisches vgl. S. 443.

b) *Monoklines As₂O₃*. — Zuerst von WÖHLER (*Pogg.* 26, (1832) 177) als Sublimat in einem Kobalttrösten, dann wiederholt unter ähnlichen Umständen beobachtet. Vgl. F. ULRICH (*Z. ges. Naturw.* 11, 261; *J. B.* 1858, 173), SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 344; *J. B.* 1868, 240), P. GROTH (*Pogg.* 137, 414; *J. B.* 1869, 284). Große, unvollkommen ausgebildete Platten dieses rhombischen As₂O₃. DANA's *Claudetit*, fanden sich in verlassenen und vorübergehend unter W. stehenden Pyritgruben von San Domingo in Portugal, durch die nach dem Trockenlegen eingetretene und freiwillig bis zur Entzündung gesteigerte Oxydation des dort angehäuften arsenhaltigen Pyrites gebildet. CLAUDET (*J. Chem. Soc.* [2] 6, 179; *J. B.* 1868, 230). — 1. Erhitzt man glasiges oder oktaedrisches As₂O₃ in einem langen zugeschmolzenen und aufrecht gestellten Glasrohr, welches mit Hilfe von Sand in ein Thonrohr eingestellt ist, acht bis zehn Stunden so stark, daß der untere Teil 400°, der obere höchstens gegen Ende des Erhitzens 200° erreicht, und läßt langsam erkalten, so findet man am Boden des Rohrs glasiges, im oberen Teile oktaedrisches As₂O₃, während im mittleren, auf mehr als 200° erhitzten Teile rhombische Kristalle abgesetzt sind. Somit bedingt diese während der Kristallisation herrschende höhere Temp. die Bildung der Modifikation b). DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 9; *J. B.* 1864, 236). — 2. Erhitzt man eine große Menge As₂O₃ im zugeschmolzenen Rohr mit wenig W. auf 250°, so zeigen sich nach dem Erkalten neben großen Oktaedern auch sehr kleine rhombische Kristalle. DEBRAY. — 3. Kristallisiert aus der kochend gesättigten Lsg. von As₂O₃ in wss. KOH. PASTEUR (*J. Pharm.* [3] 14, 399; *J. B.* 1847 u. 1848, 402). NORDENSKJÖLD (*Pogg.* 114, 612; *J. B.* 1861, 263). — 4. Ebenso, dünne Nadeln bildend, aus einer konz., in der Hitze mit As₂O₃ gesättigten, wss. Lsg. von As₂O₃, SCHEURER-KESTNER; aus einer Lsg. von Silberarsenit in HNO₃. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 69, 267; *J. B.* 1852, 378). Sättigt man kochendes Ammoniakwasser mit As₂O₃ und erhält unter Ersatz des NH₃ längere Zeit im Sieden, so werden rhombische Kristalle, bei langsamem Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. große Oktaeder erhalten. HIRZEL (*Z. Pharm.* 1851, 81; *J. B.* 1852, 378). WÖHLER (*Ann.* 101, 365; *J. B.* 1857, 208) erhielt aus der Lsg. von As₂O₃ in NH₃ nach dem Ankristallisieren des Ammoniumarsenits ungewöhnlich aussehende Kristallgruppen von NH₃-freiem As₂O₃, aus tesseralen Oktaedersegmenten gebildet — Monoklin (Claudetit) a : b : c = 0.4040 : 1 : 0.3445; β = 93°57'. Häufigst beobachtete Formen: b{010}, m{110} o{111}, ω{111}, q{011}, k{021}, s{041}. Nach der c-Achse gestreckte Täfelchen nach b). Oft auch gipsähnliche Zwillinge nach {100}. Vollkommen spaltbar nach b). A. SCHMIDT (*Z. Kryst.* 14, (1888) 575). GROTH (*Chem. Kryst.* I, 106). — Weicher und biegsamer als Gips. Spez. Gew. 4.15. GROTH. D. des (wohl schon teilweise in die oktaedrische Modifikation übergegangenen, GROTH) Claudetits = 3.85, Härte = 2.5. CLAUDET. Nach DEBRAY bei gewöhnlicher Temp. beständig, doch zeigen ULRICH's Beobachtungen und CLAUDET's Bestimmung der D., daß eine allmähliche Umwandlung in a) eintritt. Wird durch Sublimation in oktaedrische Säure verwandelt, auch aus den wss. oder salzs. Lösungen von b) kristallisiert nur a). WÖHLER. CLAUDET. Vgl. auch unter 2.

W. gelöst waren. BACALOGLO. — Zahlreiche unter einander und von diesen abweichende Angaben über die Löslichkeit des As₂O₃ in W. enthält die 5. Aufl. d. Handb. (II, 672), auch die Angaben von L. A. BUCHNER (*N. Report. Pharm.* 22, 265; *J. B.* 1873, 232) sind weit abweichend. — Die früher von FISCHER (*Schw.* 12, 156) vertheidigte Vorstellung, Arsenigsäureglas löse sich unter Bildung einer sauerstoffreicheren Verbindung und unter Abscheidung eines sauerstoffärmeren Arsenoxydes in W., wurde von BUCHOLZ, PFAFF und L. GEMELIN widerlegt. — Löslichkeit in nichtwss. Lösungsmitteln vgl. S. 447.

β) *Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch andere Stoffe.* — Nach CHODOUNSKY (*Listy chemické* 13, 114; *C.-B.* 1889, I, 569; *J. B.* 1889, 422) enthalten 100 T. einer bei 18° gesättigten wss. Lsg. von As₂O₃ 0,8507 g As₂O₃; 100 ccm einer Lsg., welche 1,3195 g HCl aufwies, enthielten 1,1513 g, bei einem Gehalt von 6,09 g HCl waren 1,2724 g As₂O₃ gelöst; die Löslichkeit steigt hier mit steigendem Säuregehalt. Die Zunahme der Löslichkeit in verd. H₂SO₄ verschiedener Konzentration zeigt mit steigender Temp. fast das gleiche Verhältnis. 100 ccm verd. H₂SO₄ von verschiedener Konz. enthielten:

Bei 80°	1,0195 g As ₂ O ₃	1,3664 g As ₂ O ₃	1,1933 g As ₂ O ₃
Bei 18,5°	0,5422 g	0,7243 g	0,6522 g
Verhältnis der Werte	(1,88 : 1)	(1,89 : 1)	(1,84 : 1)

Die Auflösungsgeschwindigkeit wird durch H-Ionen beschleunigt. Starke Säuren wirken stärker beschleunigend als schwache, und gleiche Äquivalentkonzentrationen von H₂SO₄ und HCl haben die gleiche Wirkung, welche proportional der Quadratwurzel der Konzentration der H-Ionen ist. Noch stärker als H-Ionen beschleunigen OH-Ionen die Auflösung; auch hier ist die Beschleunigung der Quadratwurzel aus ihrer Konzentration proportional. Jedoch wirkt auch das undissoziierte Natriumacetat beschleunigend. Amylalkohol verzögert die Geschwindigkeit der Auflösung. DRUCKER (*Z. physik. Chem.* 36, 173, 693; *C.-B.* 1901, I, 556, 1080). Die Auflösungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Rührgeschwindigkeit; die Abhängigkeit von der bereits gelösten Menge und von der Konzentration der H- und OH-Ionen läßt sich durch Formeln ausdrücken. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* 51, 494; *C.-B.* 1905, I, 1302).

γ) *Natur der wässrigen Lösung.* — Während nach HUDSON (*Z. physik. Chem.* 50, 273; *C.-B.* 1904, II, 1291) bei der Auflösung des As₂O₃ kein chemischer Prozeß vor sich gehen soll, welcher dieselbe verzögert, ist dies nach BRUNNER (*Z. physik. Chem.* 51, 494; *C.-B.* 1905, I, 1302), in gewissem Maße doch der Fall; es findet nach der Auflösung als Anhydrid in einer dünnen Schicht Hydratation statt. — WALDEN bestimmte die Leitfähigkeit des sog. Natriummetaarsenits, O=As—ONa, wie folgt:

ν	32	64	128	256	512	1024
μ	73,8	77,4	81,0	84,3	87,4	90,3
10 ³ $\frac{\Delta I}{I}$		5,60	4,65	4,08	3,68	3,32

$$\Delta = 170,$$

woraus sich folgern läßt, daß die metaarsenige Säure in ihrem Natriumsalz sich analog den Magnesiumsalzen einbasischer und den Natriumsalzen zweibasischer SS. verhält, also als Doppelmolekül fungiert. Das „Natriumorthoarsenit“, Na₂AsO₃, gibt für $\frac{1}{2}$ Na₂AsO₃ die Werte:

ν	32	64	128	256	512	1024
μ	158,0	160,5	160,8	160,2	156,8	154,3

existiert also nicht in wss. Lsg., wofür die sehr hohen Werte von μ, die sehr geringe Zunahme der Leitfähigkeit für die Anfangsverdünnungen und der gleich darauf eintretende (und durch CO₂ der Luft bedingte) starke Rückgang der absoluten Werte für die Leitfähigkeit spricht: eine „Orthoarsenige Säure“ scheint also nicht zu existieren und die Salze nach dem Schema As(OMe)₃ sind basische Salze, wofür auch die von THUMSEN (Untersuchungen I, 199) ermittelten thermochemischen Daten sprechen (vgl. S. 447).

(1852) 433). — 2. AsCl_3 wird bei Ggw. von W. durch Cl, KAISER, durch H_2CrO_4 , WALLACE; As_2S_3 wird durch Br, DE KONINCK, in H_2AsO_4 übergeführt.

II. *Darstellung.* — 1. Man kocht 4 T. As_2O_3 mit 1 T. HCl , D. 1.2, und 12 T. HNO_3 , D. 1.25, verdampft und erhitzt den Rückstand auf sehr schwache Rotglut. BUCHOLZ (*Schw.* 9, (1813) 397). — 2. Man trägt As_2O_3 bis zur Sättigung in kochende HCl ein, oxydiert die heiße Lsg. vollständig mit Cl, destilliert den größeren Teil der HCl ab und dampft zur Kristallisation ein. GIRARDIN (*J. Pharm.* [3] 46, 269; *J. B.* 1864, 813). WAGNER (*Wagner's Jahresb.* 1876, 569) fügt Br zu in W. verteiltem As_2O_3 und gewinnt HBr durch Abdestillieren. — 3. Zur fabrikmäßigen Darstellung von Arsensäure läßt man auf 400 kg gepulvertes As_2O_3 langsam 300 kg HNO_3 , D. 1.35, fließen. Bei der fast sogleich eintretenden Rk. steigt die Temperatur bis zum lebhaften Kochen, es werden große Mengen von Nitrose entwickelt, die man mit Hilfe von Luft und W. wieder zu verd. HNO_3 verdichten kann. Nach 24 bis 36 Stunden hat die Flüssigkeit sich geklärt und die Konsistenz der konz. H_2SO_4 angenommen; sie wird abgezogen und noch warm durch Zusatz von 0.67 bis 1 Tausendstel an starker HNO_3 von einem kleinen Gehalt an As_2O_3 befreit. Die so erhaltene flüssige Arsensäure geseht, wenn sie bei einer 15° nicht übersteigenden Temp. aufbewahrt wird, zu Kristallen von $2\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Vgl. unten). KOPP (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, 106; *J. B.* 1856, 385).

III. *Eigenschaften.* a) *Allgemeines.* — Arsensäure kristallisiert aus der wss. Lsg., wie zuerst BUCHOLZ (*Schw.* 89, (1823) 397) und MITSCHERLICH beobachteten, und zwar unter 15° als $2\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei höherer Temp. oder durch Entwässern dieser Kristalle werden die wasserärmeren Verbindungen

$3\text{H}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5$. $\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. $2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. $3\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$.
 α . β . γ . δ .
 $\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. $\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. $2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. $3\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$.
 erhalten. Da die wasserärmeren Verbindungen nicht wie die aus der Orthophosphorsäure hervorgehenden, eigentümliche Salze bilden, so sind sie nicht als Meta- und Pyroarsensäure zu bezeichnen. GRAHAM. Vgl. S. 461. — AUGER (*Compt. rend.* 134, (1902) 1059) konnte die von KOPP beschriebenen Hydrate β), γ) und δ) nicht erhalten, sondern nur $2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$, H_2O und $3\text{H}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5$.

b) *Spezielles.* a) $3\text{H}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5$. — Bleibt beim Trocknen von δ) bei 110° oder von ϵ) im luftleeren Raum als weiße, pulvrige Masse zurück. JOLY (*Compt. rend.* 101, (1886) 1262).

β) $\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. [HAsO_3]. — Erhitzt man eine sehr konz. Lsg. von Arsensäure längere Zeit auf 200° , dann langsam auf 206° , so wird sie unter heftiger Entwicklung von Wasserdampf teigig und scheidet diese Verbindung als weiße, perlglänzende M. aus, 7.3% H_2O enthaltend (ber. 7.26). Löst sich unter Wärmeentwicklung langsam in kaltem, leicht in heißem Wasser. KOPP.

γ) $2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. [$\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$]. — Verdampft man die wss. Lsg. bei 140° bis 180° , so erscheinen harte, glänzende, in W. unter Temperaturerhöhung leicht lösliche Kristalle, die 13.5% H_2O enthalten (ber. 13.53). KOPP.

δ) $3\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$. [H_3AsO_4]. — Die wss. Lsg. läßt bei hinreichend lange fortgesetztem Erhitzen im Wasserbade einen Rückstand von spez. Gew. 2.2 von der Zusammensetzung H_3AsO_4 . — Die Kristalle von ϵ) schmelzen beim Erhitzen auf 100° zu einer Flüssigkeit, welche beim Stehen und reichlicher beim Erkalten die Verbindung δ) als dicken, aus kleinen Nadeln bestehenden Bodensatz abscheidet. Enthält nach dem Pressen zwischen Papier etwa 19% H_2O (ber. 19.00). Verliert bei 110° die Hälfte ihres Wassers. Vgl. a). — In W.

keine Temperaturveränderung leicht lösl. KOPP.

$\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$. [$2\text{H}_2\text{AsO}_4$]
 e im großen aus der

Kristallisiert bei Darstellung der
 ter ren, rhombischen

eine weiße Trübung, dann eine Abscheidung von Krusten von orangefarbenem As_2S_3 hervor, der eine hellgelbe, durch fein verteiltes As_2S_3 bedingte Trübung folgt. Ein von As_2S_3 freies As_2S_3 wird in dieser Weise nicht erhalten. BRAUNER u. TOMITSCHKE. (Vgl. auch THIRLE, a. a. O., S. 65.) Hierbei wird neben etwas As_2S_3 Sulfoxyarsensäure erzeugt, die besonders in der Wärme in As_2O_3 zerfällt. $\text{As}_2\text{O}_3\text{S}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{S}$. MC CAY (Z. anal. Chem. 27, (1888) 632). Ueber Bildung von $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}_2$ besonders MC CAY (Z. anorg. Chem. 29, (1902) 46; J. Am. Chem. Soc. 24, 661; C.-B. 1902, II, 559).

e) Mit Schwefeldioxyd. — SO_2 reduziert Arsensäure in der Kälte und rascher beim Erhitzen zu As_2O_3 , das aus der mit SO_2 gesättigten wss. Lsg. von Arsensäure in großen Oktaedern kristallisiert. WÖHLER (Ann. 30, (1839) 224). Falls man die chlorwasserstoffsäure Lsg. eines Arsenates anwendet, ist zur vollständigen Reduktion anhaltendes Kochen erforderlich, wobei viel As als AsCl_3 verdampft. BUNSEN (Ann. 192, (1878) 321). Die Reduktion von H_3AsO_4 durch SO_2 ist in ähnlicher Weise von der Konzentration der vorhandenen HCl abhängig, wie die Fällung von As_2S_3 durch H_2S in HCl-saurer Lsg. — Vgl. As_2S_3 . — USHER u. TRAVERS. Die HCl-freie wss. Lsg. wird bei 60° durch SO_2 in 20 Stunden vollständig zu As_2O_3 reduziert. BRAUNER u. TOMITSCHKE (Monatsh. 8, (1887) 613). Im verschlossenen Gefäße bei Wasserbadhitze wird mit H_2SO_4 angesäuerte Arsensäure durch SO_2 in einer Stunde völlig reduziert. MC CAY (Chem. Ztg. 1885, 469). —

ζ) Mit Thiosulfaten. — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ fällt langsam in der Kälte, schnell in der Wärme aus wss. Lsgg. von Arsensäure As_2S_3 . HIMLY (Ann. 43, (1842) 150). Die Fällung als Sulfid ist vollständig, im Filtrat findet sich viel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, keine oder wenig H_2SO_4 . VORTMANN (Ber. 22, (1889) 1520). Ebenso lassen die Arsenate mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gekocht, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure As_2S_3 fallen. HIMLY. Vgl. As_2S_3 .

η) Mit Halogenverbindungen. — KJ wird beim Erwärmen mit wss. Arsensäure unter Freiwerden von J ziemlich lebhaft zersetzt. SCHÖNBEIN. Die vollständige Reduktion der Arsensäure zu As_2O_3 gelingt durch Erwärmen mit KJ und HCl nicht. BUNSEN (Ann. 192, (1878) 822). Kocht man K_2HAsO_4 mit KJ und mäßig verd. H_2SO_4 , so werden J und As_2O_3 gebildet; KCl und KBr statt des KJ angewandt, reduzieren nicht erheblich, doch verdampft bei starker Konz. etwas AsCl_3 . GOOCH u. BROWNING (Z. anal. Chem. 30, (1891) 60). — Vgl. Bd. I, 2 bei den Halogenen.

Rauchende HCl bildet beim Erhitzen mit wss. Arsensäure selbst bei Ggw. von konz. H_2SO_4 kein AsCl_3 , oder doch erst bei längerem Kochen eine kleine Menge, die neben freiem Cl in das Destillat übergeht. ROSK (Pogg. 105, (1858) 573). Enthält die Mischung von H_3AsO_4 , HCl und W. auf 1 T HCl, D. 1.12, mehr als 1 T W., so destilliert kein, bei weniger W. destillieren Spuren As über. FRESSENIUS u. SOUCHAY (Z. anal. Chem. 1, (1862) 449). Aus arsensäurehaltiger, rauchender HCl geht von Anfang der Destillation bis zu Ende viel As über, aus HCl, D. 1.1, destillieren nur Spuren. MAYRHOFER (Ann. 158, (1871) 329). — Die beim Kochen von H_3AsO_4 mit HCl stattfindende Verflüchtigung des As ist nur zurückzuführen auf Reduktion derselben durch organische Substanzen, bei deren Abwesenheit durchaus keine Verflüchtigung stattfindet; doch genügt bereits der in der Luft enthaltene Staub, eine solche Verflüchtigung zu bewirken. HEHNER (Analyst 27, 268; C.-B. 1902, II, 979). — Der Gleichgewichtszustand: $\text{As}_2\text{O}_3 + 10\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{AsCl}_3 + 2\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ scheint sich mit wachsender HCl-Konzentration zu Gunsten der rechten Seite der Gleichung zu verschieben. USHER u. TRAVERS (J. Chem. Soc. 78, (1900) 1370). Vgl. auch AsCl_3 .

θ) Mit Hydrazinsalzen. — Die Lsg. von H_3AsO_4 wird selbst bei mehrstündigem Kochen mit Hydrazinsalzen nur in geringer Menge zu As_2O_3 reduziert. KNOEVENAGEL u. EBLER (Ber. 35, 3055; C.-B. 1902, II, 1152).

i) Mit Metallen. — Mg fällt aus wss. Lsg. von Arsensäure sofort unter Gasentwicklung As; Al erst nach längerer Einwirkung. MAACK (Diss., Göttingen 1862, 35). Blattaluminium entwickelt in alkalischer Lsg. Arsenwasserstoff: $3\text{As}_2\text{O}_3 + 16\text{Al} + 48\text{KOH} = 6\text{AsH}_3 + 16\text{Al(OK)}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$. JOHNSON (Chem. N. 38, 30; J. B. 1878, 1051). — Zn, Sn, Fe fallen aus der wss. Lsg. von H_3AsO_4 Metallarsenate unter Auftreten von AsH_3 . Fe und Zn fallen daneben etwas As, welches im ersteren Falle in schwarzen Nadeln, im letzteren als schwarzes Pulver erhalten wird. FISCHER (Pogg. 9, (1826) 261); MOHR (Ann. 23, (1837) 219). S. auch AsH_3 .

B. $\text{As}_2(\text{NH}_3)_8$. *Arsenimid*. — Erwärmt man $\text{As}(\text{NH}_3)_3$ über 0° , so zerfällt es langsam in NH_3 und $\text{As}_2(\text{NH}_3)_8$; bei 60° ist die Zersetzung vollkommen. — Amorph, hellgelb, beständig, wird durch Erhitzen im Vakuum auf 100° nicht zersetzt; Verhalten bei höherer Temp. vgl. AsN . W. zersetzt langsamer als $\text{As}(\text{NH}_3)_3$ in NH_3 und As_2O_3 . HUGOT.

C. $\text{As}(\text{NH}_2)_3$. *Arsenamid*. — Man behandelt AsCl_3 , AsBr_3 oder AsI_3 bei -30 bis -40° mit NH_3 und entfernt das gebildete Ammoniumhalogenid durch Auswaschen mit NH_3 . — Weißes, etwas graues, amorphes Pulver, unl. in flüssigem NH_3 , beständig unter 0° an trockener Luft, über 0° in einer Atmosphäre von NH_3 ; Zersetzung durch Temperaturerhöhung vgl. $\text{As}_2(\text{NH}_3)_8$. Gibt mit Wasser NH_3 und As_2O_3 . HUGOT. (Vgl. S. 499, 503.)

D. *Ammoniumarsenite*. — As_2O_3 löst sich in NH_3 in der Wärme in reichlicher Menge auf, scheidet sich aber als solches schon beim Erkalten der Lsg. größtenteils wieder ab, der Rest vollends beim Verdunsten des NH_3 (vgl. III, 2, 440). — Als Ammoniumsalze hypothetischer halogenarseniger Säuren lassen sich auffassen die Verbb. $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{As}_2\text{O}_3 - 2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{As}_2\text{OCl} - \text{NH}_4\text{Br}, 2\text{As}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{J}, 2\text{As}_2\text{O}_3$, vgl. S. 453 u. 499.

a) $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_5$. (*Ammoniumpyroarsenit*). — Man übergießt gepulvertes As_2O_3 mit viel konz. NH_3 , wäscht die erhaltenen Kristalle mit A. und Ae. und trocknet sie zwischen Filtrierpapier. — Sie verlieren an der Luft und über H_2SO_4 schnell das NH_3 vollständig. STEIN (*Ann.* 74, (1850) 219).

$(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_5$ ist wahrscheinlich auch das Arsenit, welches PASTEUR (*Ann.* 68, (1848) 308) durch Uebergießen von As_2O_3 mit konz. NH_3 erhielt; es war eine fest am Glas sitzende, harte M., die er u. Mk. als aus schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis zusammengesetzt erkannte; zwei Prismenkanten waren abgestumpft, so daß die Kristalle als sechseitige Tafeln erschienen. — STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 13) konnte die Verb. auf dem beschriebenen Wege nicht erhalten.

			STEIN.
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104	34.44	34.85
As_2O_3	198	65.56	65.15
$(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_5$	302	100.00	100.00

b) NH_4AsO_3 . (*Ammoniummetaarsenit*). $\alphaDarstellung. — 1. Man erwärmt As_2O_3 mit wss. NH_3 in einem verschlossenen Gefäße auf 70 bis 80° , läßt kurze Zeit absitzen und gießt ab, worauf sich beim Erkalten reichlich Kristalle von NH_4AsO_3 ausscheiden. Man befreit sie von der Mutterlauge durch Ausbreiten auf Thonplatten und Pressen zwischen Filtrierpapier. DE LUYNES (*J. prakt. Chem.* 72, (1857) 180). Nach STAVENHAGEN scheidet sich hierbei nur As_2O_3 aus, und kein NH_4 -Salz. — 2. Die beim Uebergießen von As_2O_3 mit wss. NH_3 entstehende zähe, kristallinische M. löst sich beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit und diese liefert bei langsamem Verdunsten rhombische Säulen des Metaarsenits. FISCHER (*Kastn. Arch.* 11, 236). — 3. Man löst As_2O_3 in wss. NH_3 und versetzt die Lsg. mit sehr konz. NH_3 . Dabei scheiden sich kleine Kristalle aus, die mit A. gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* 15, (1863) 281). — $\betaEigenschaften. Kleine Prismen. Verlieren an der Luft rasch sämtliches NH_3 . FISCHER. Lösl. in W., wl. in NH_3 . FISCHER, DE LUYNES, BLOXAM. Aus der wss. Lsg. setzt sich allmählich mit dem Verdunsten des Ammoniaks As_2O_3 ab. V. DE LUYNES. Die wss. Lsg. ist sehr empfindlich gegen Cu- und Ag-Salze. Wenig A. fällt aus ihr As_2O_3 , viel A. löst sie vollkommen. FISCHER. Beim Behandeln von As_2O_3 mit alkohol. NH_3 erhielt STAVENHAGEN eine hellgelbe dickflüssige M. die nicht fest wurde und die beim Trocknen im H-Strom bei 40° alles NH_3 abgab.$$

Gefunden.

	ber. BLOXAM.	DE LUYNES.	BLOXAM.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	20.80	22.07	20.48
As_2O_3	79.20	77.93	79.09
NH_4AsO_3	100.00	100.00	99.57

	Berechnet.	MITSCHERLICH. Gefunden.	
NH_3	10.77	27.96	27.61
H_2O	16.93		
As_2O_5	72.30		

F. *Trihydroxylaminarsenat*. $3\text{NH}_3\text{O}, \text{H}_2\text{AsO}_4$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von H_2AsO_4 mit überschüssigem Na_2CO_3 und gibt sodann $\text{NH}_3\text{O}, \text{HCl}$ bis zur schwach sauren Rk. hinzu. Nach kurzer Zeit fallen federförmige Kristalle aus, sehr ähnlich dem analogen Phosphat; unter dem Mikroskop aus feinen, anscheinend rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung bestehend. — Wl. in kaltem W., aus h. W. umkristallisierbar. Die heiße Lsg. reagiert sauer und reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalisches AgNO_3 . Aus neutralem AgNO_3 fällt zuerst rotbraunes Arsenat, das bald zu metallischem Ag reduziert wird. Ber.: As 31.12%, N 17.42%; gef.: As 31.16%, N 13.33%. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* 307, (1899) 330).

Arsen und Schwefel.

Uebersicht: I. *Arsensulfide*. A. As_2S_3 , S. 466. — B. As_2S_3 , S. 466. — C. As_4S_6 , S. 467. — D. As_2S_3 , S. 467. — E. As_2S_3 , S. 469. — F. As_2S_3 , S. 477. — II. *Arsenozysulfide*, S. 483. — III. *Arsenosulfate*, S. 483.

I. *Arsensulfid*. — Das *Sechstel-Schwefelarsen* (5. Aufl. 2, 684) von BERZELIUS, durch Kochen von As_2S_3 oder As_2S_5 mit Alkalien als braunes Pulver abgeschieden, ist nach KÜHN u. NILSON ein Gemenge von As mit Schwefelarsen. Vgl. auch SCOTT (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 651). — Auch das *Zehnfach-Schwefelarsen* von KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 71, 1; *J. B.* 1852, 381) und das *Achtzehnfach-Schwefelarsen* von BERZELIUS sind nach NILSON mit As_2S_3 verunreinigter Schwefel. Letzteres, durch Füllen von $\text{K}_2\text{As}_2\text{S}_5$ mit A. oder durch Digestion von Auripigment mit alkohol. Kalischwefelleber erhalten, bildet blaßgelbe, glänzende Schuppen und Strahlen, 20.61% As, 79.39 S (ber. für As_2S_5 , 20.66 As, 79.34 S) enthaltend. BERZELIUS. — Ein *Arsensulfid mit noch größerem Schwefelgehalt* wird durch Zusammenschmelzen von As_2O_3 mit einem beliebigen Ueberschuß von S erhalten, wobei sich SO_2 entwickelt. Die bräunlichgelbe M. bleibt nach dem Erkalten lange weich und ist gepulvert um so schöner gelb, je mehr As sie enthält. Beim Destillieren einer solchen M. geht S über, der immer reicher an As wird. BERZELIUS. Häufig ist käuflicher S arsenhaltig (I, 1, 381). — As wird nur als Dampf durch trocknes SO_2 langsam in Arsensulfid und As_2O_3 verwandelt. SCHIFF (*Ann.* 117, 95; *J. B.* 1861, 149). — Arsensulfide entstehen aus AsH_3 und SO_2 (vgl. S. 435).

A. As_2S_3 . — Läßt man zu geschmolzenem As_4S_6 Arsendampf treten, so wird derselbe aufgenommen, die M. wird schwarz und immer schwerer schmelzbar. Sie entspricht (nach erfolgter Reinigung) der Formel As_2S_3 . SCHULLER (*Mathem. naturw. Ber. Ungarn* 12, (1894) 255; *Ref. Z. Krist.* 27, (1897) 97).

B. As_2S_3 . — Man löst 200 g kristallisiertes Natriumarsenat (weniger gut Arsenit) in $3\frac{1}{2}$ l W., fügt 150 ccm PCl_5 hinzu und läßt die Mischung kalt werden. Darauf leitet man SO_2 ein und läßt ein bis zwei Tage stehen. Die Flüssigkeit wird darauf abgegossen, der Nd. erst mit W., dann mit verd. NH_3 gewaschen und schließlich mit konzentrierterem NH_3 erwärmt, wobei man ein bis zwei Stunden H_2S einleitet. Schließlich dekantiert man mehrfach mit W., darauf mit A. und trocknet im Vakuum. — Dunkelbrauner Nd., unl. in NH_3 sowie in farblosem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Ll. in gelbem Ammoniumsulfid, aus welcher Lsg. HCl gelbes As_2S_3 ausfällt. Zerlegt sich beim Erhitzen in Realgar, welches sublimiert, und As, welches rückbleibt. Alkalien reagieren damit wie mit Realgar. SCOTT (*J. Chem.* 77, (1900) 651).

Temp. 450 508 518 574 575 588 ca. 1000 ca. 2000
 D. 19.16 18.5 15.9 13.89 13.8 12.52 7.51 6.95
 SZARVASY u. MESSINGER (*Ber.* 30, (1897) 1344). — Der Dampf ist dem Chlorgase ähnlich gefärbt. NILSON. Gepulvertes As₂S₃ wird beim Erhitzen dunkelrot und braun, nimmt aber beim Erkalten rasch die ursprüngliche Farbe wieder an. HOUSTON (*Chem. N.* 24, 177; *J. B.* 1871, 147). — In CS₂ und C₆H₆ etwas lösl., besonders bei höherer Temp. SCHULLER.

Verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Arsentrifioxyd, REGNAULT, und oxydiert sich beim Liegen an der Luft nach: $3As_2S_3 + 3O = 2As_2S_5 + As_2O_3$. NILSON. — Wird beim Erhitzen im H-Strome unter B. von H₂S und As reduziert, NILSON. H wirkt auf überschüssiges Realgar bei 610° nach: $2H_2 + As_2S_3 = 2H_2S + As_2$, ein, wenn der Partialdruck des H 93.07% beträgt, was nur der Fall ist, wenn Realgar auch als Bodenkörper bleibt. Ist aber gleichzeitig auch As Bodenkörper, so sinkt der Partialdruck des H auf 78.68%. Ist schließlich nur As und kein Realgar Bodenkörper, so beträgt der Partialdruck nur 64.90%. PELABON (*Compt. rend.* 181, (1900) 416). — Beim Kochen mit W. entwickelt Realgar nur zu Anfang etwas H₂S, vielleicht von beigemengtem Auirpigment herrührend. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* 87, (1878) 331). Es liefert mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet unter Entw. von H₂S ein Sublimat von As₂O₃ und As₂S₃. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 384). — Realgar zerfließt im Chlorgase zu einer bei Ggw. von wenig Cl gelblichen, bei mehr Cl braunen Flüssigkeit. ROSE (*Pogg.* 42, (1838) 536). Es entzündet sich in einem raschen Cl-Strome und erzeugt AsCl₃ und S; dieselben Prodd. werden aus Chlorschwefel und Realgar erhalten. NILSON (*J. prakt. Chem.* 12, (1875) 327). Auch durch Erhitzen mit 3 bis 5 T. NH₄Cl und 1 T. NH₄NO₃ wird AsCl₃ gebildet. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 25, (1886) 200). — Läßt sich mit 2 At. J zu Arsensulfojodid zusammenschmelzen, bei 6 At. J werden AsJ₃ und S gebildet: $As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$. — Auch die Lsg. von J in CS₂ wird durch As₂S₃ unter B. dieser Prodd. entfärbt. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* 84, (1886) 505). — HNO₃ oxydiert zu H₃AsO₄ und H₂SO₄; erhitzte H₂SO₄ bildet SO₂ und As₂O₃. — Verpufft mit KNO₃ unter lebhafter Lichtentwicklung. REGNAULT. (Indisches Weißfeuer ist ein Gemenge von 24 T. Salpeter, 7 T. S und 2 T. Realgar). — Verd. NH₃ greift nicht an, konzentriertes scheint unter Matterwerden der Farbe einzuwirken. GÉLIS (*J. prakt. Chem.* 8, 93; *J. B.* 1873, 233). — Beim Erhitzen von sehr fein gepulvertem Realgar mit wss. Na₂S im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bildet sich Natriumsulfarsenat und ein schwarzes Gemenge von As und S, dessen Schwefelgehalt bei erneuter Behandlung mit Na₂S schließlich ganz verschwindet. GEUTHER. — Alkalilauge zerlegt nach: $3As_2S_3 = 2As + 2As_2S_5$; es bleibt ein schwarzer Rückstand: BERZELIUS' *Sechstel-Schwefelarsen* (S. 466). KÜHN (*Arch. Pharm.* 71, (1852) 2). Beim Erhitzen von Realgar und Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 100° bildet sich neben diesem schwarzen Rückstande Na₂As₂O₆S₂. GEUTHER. — Löst sich in kochendem wss. Na₂AsS₄ nach: $2As_2S_3 + 2Na_2AsS_4 = 6NaAsS_2$. NILSON (*J. prakt. Chem.* 14, (1876) 19). Mit As₂O₃ erhitzt sublimiert Arsen unter Entweichen von Schwefeldioxyd: $3As_2S_3 + 4As_2O_3 = 6SO_2 + 14As$. NILSON. — 260 Bunsen-Elemente zersetzen in As und S, welche beim Freiwerden sofort verbrennen; Erwärmung begünstigt die Zersetzung. LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*N. Bull. Acad. Pétersb.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51). — Sulfosalze mit As₂S₃ sind nach NILSON nicht darstellbar, die von BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1825, 295) beschriebenen Verbindungen waren Sulfosalze mit As₂S₃. NILSON.

	Ber nach NILSON.		KLAPROTH. LAUGHER.		NILSON.	
	a.	b.	a.	b.	c.	d.
2As	150	70.09	69	69.57	69.84	69.75
2S	64	29.91	31	30.43	29.05	30.11
As ₂ S ₃	214	100.00	100	100.00	98.89	99.86

Aus As₂S₃ wird As reduziert durch Glühen mit Alkalikarbonat in Wasserstoffstrom, BERZELIUS; mit kohlehaltigem Na₂CO₃ oder K₂CO₃, BERZELIUS, WINKELBLECH; mit CaO, wobei CaS, wenig CaSO₄ und viel Ca₂AsO₄, oder bei stärkerer Glühhitze Ca₃(AsO₄)₂ entstehen; glühendes MgO zeigt fast keine Wirkung, SIMON (*Pogg.* 40, (1837) 411 u. 437); mit schwarzem Fluß oder kohlehaltigem Kalk, LIEBIG; mit CaC₂O₄, H. ROSE; mit K₂C₂O₄ und CaCO₃, DUFLOS; mit Ag, TAUFFLIEB; mit silberhaltigen Kohlschlacken, RUNGE; mit nicht überschüssigem Fe, endlich mit KCN und Na₂CO₃, HADLEY u. FRESSENIUS. Hierbei erhitzen FRESSENIUS u. v. BABO (*Ann.* 49, (1844) 305) 1 T. des v. organischen Substanzen freien pulverförmigen trocknen As₂S₃ mit 12 T. eines aus 3 T. Na₂CO₃ und 1 T. KCN bereiteten Gemenges in einem ausgezogenen Glasrohr in einem sehr langsamen Strome von trockenem CO₂ und erhalten, selbst bei weniger als 0.25 mg As₂S₃, einen deutlichen Arsenspiegel und einen, KCN und KCNO enthaltenden, bei genügendem Erhitzen arsenfreien Rückstand. S. auch W. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 20, (1881) 522).

Sowohl As₂S₃ wie As₂S₅ liefern beim Schmelzen mit KCN und Na₂CO₃ einen Arsenspiegel, jedoch auch einen Rückstand, der ein durch KCN nicht zersetzbares Arsensulfid enthält, daher derselbe mit HCl Arsensulfid abscheidet. Aus As₂S₃ wird weniger As als Spiegel erhalten, als aus As₂S₅; Na₂AsS₄ oder ein Gemenge von Arsensulfid mit S liefern mit KCN und Na₂CO₃ keinen Arsenspiegel. Auch mit PbS gemischtes Arsensulfid liefert mit KCN einen nur schwachen, oder falls man die Sulfide zuvor zum Sintern erhitzt hatte, keinen Arsenspiegel. H. ROSE (*Pogg.* 90, 194; *J. B.* 1853, 667). Bei reinem, von überschüssigem S freiem As₂S₃ und genug KCN und Na₂CO₃ entzieht sich eine nach der Dauer des Erhitzens wechselnde, immer nur sehr unbedeutende Menge des As der Reduktion, beigemengter freier S beeinträchtigt das Auftreten eines Arsenspiegels. W. FRESSENIUS *Z. anal. Chem.* 20, (1881) 532).

Schmilzt man As₂S₃ mit Na₂CO₃, so bilden sich außer Arsen Na₂AsS₄ und Na₂AsO₄, infolge der beiden Zersetzungen: $5\text{As}_2\text{S}_3 = 4\text{As} + 3\text{As}_2\text{S}_5$ und $3\text{As}_2\text{S}_5 + 15\text{Na}_2\text{CO}_3 = 15\text{Na}_2\text{S} + 3\text{As}_2\text{O}_3 + 15\text{CO}_2$ oder zusammengezogen: $8\text{As}_2\text{S}_3 + 24\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10\text{Na}_2\text{AsS}_4 + 6\text{Na}_2\text{AsO}_4 + 24\text{CO}_2$. Da ferner Na₂AsO₄ durch Schmelzen im Wasserstoffstrome zu Na₂AsO₃, dann unter Abscheidung von As zu NaOH reduziert wird ($\text{Na}_2\text{AsO}_4 + 5\text{H} = \text{As} + 3\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, SOUBEIRAN), so erhält man durch Schmelzen von As₂S₃ mit Na₂CO₃ im Wasserstoffstrome einen Arsenspiegel, der mit Na₂CO₃ allein nicht erhalten wird. Kohlepulver wirkt hierbei wie H. Ein Gemenge von As₂S₃ und S verhält sich wie As₂S₃. H. ROSE (*Pogg.* 90, (1853) 565).

Beim Erhitzen von As₂S₃ mit einem trocknen innigen Gemenge von 3 bis 5 T. NH₄Cl und 1 T. NH₄NO₃ entweicht AsCl₃, FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 25, (1886) 200), ebenso bei der Destillation mit trockenem HgCl₂. LUDWIG (*Arch. Pharm.* 97, 35).

S₂Cl₂ bildet ein geschmolzenes Gemenge von AsCl₃ und Schwefel. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 64, (1867) 368). — Zerfließt im Chlorgase unter starker Wärmeentwicklung zu 2AsCl₃, 3SCL₂, ROSE (*Pogg.* 42, (1837) 536), zu einem Gemenge beider Chloride. NILSON. — Ist in trockenem Zustande in einem Strome von HCl-Gas vollständig flüchtig, ebenso in HBr-Gas. Es bildet sich in der Kälte eine Flüssigkeit, die schon bei mäßigem Erwärmen verdampft. KELLEY u. SMITH (*Am. Chem. J.* 18, 1096; *J. B.* 1896, 365). — Sowohl Auripigment wie gefälltes As₂S₃ zersetzen sich mit J bei mäßiger Wärme zu As₂S₃ und S, beim Erhitzen der Schmelze bis zum Sieden wird ein Teil der Prodd. in As₂S₃ und J zurückverwandelt: $\text{As}_2\text{S}_5 + 6\text{J} = 2\text{AsJ}_3 + 3\text{S}$. In CS₂ gelöstes J wirkt auf gefälltes As₂S₃, nicht auf Auripigment, in gleicher Weise. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 498). — Einfach und Zweifach Jodschwefel bilden beim Schmelzen mit As₂S₃ dieselben Prodd. SCHNEIDER. —

Erhitzt man Realgar oder Auripigment mit wechselnden Mengen Sb in einer H-Atmosphäre, so entsteht H₂S und das Sb verdrängt vollständig das As der Sulfide. Umgekehrt bildet H beim Erhitzen mit Sb₂S₃ und einer Mischung von Sb und As Schwefelwasserstoff, und zwar um so mehr, je mehr As vorhanden ist. PÉLABON (*Compt. rend.* 136, 812; *J. B.* 1903, 418; *C.-B.* 1903, I, 1073).

sucht sind, von folgenden hypothetischen einfachen und kondensierten sulfarsenigen Säuren abgeleitet werden, HILGER u. WEINLAND (6. Aufl. dieses Werkes, S. 590):

- | | |
|--|--|
| 1) $H_2As_2S_3$, <i>Orthosulfarsenige Säure</i> . | 6) $H_2As_4S_7 = H_{12}As_4S_{12} - 5H_2S$. |
| 2) $H_4As_2S_6$, <i>Pyrosulfarsenige Säure</i> . | 7) $H_2As_6S_{13} = H_{12}As_6S_{24} - 11H_2S$. |
| 3) HAs_2S_5 , <i>Metasulfarsenige Säure</i> . | 8) $HAs_6S_{14} = H_{12}As_6S_{27} - 13H_2S$. |
| 4) $HAs_4S_9 = H_2As_8S_{18} - 4H_2S$. | 9) $H_2As_{11}S_{19} = H_{22}As_{11}S_{36} - 17H_2S$. |
| 5) $H_2As_4S_9 = H_{12}As_4S_{12} - 3H_2S$. | |

Salze der Säuren 1, 2, 3, 5 mit Cu, Ag und Pb kommen in der Natur vor.

Außer den Salzen dieser Säuren gibt es noch basische, bei denen WEINLAND annimmt, daß sich an das Orthosalz, analog wie an andere Verbindungen Kristallwasser, ein oder mehrere Moleküle H_2S angelagert haben, in dem die Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind: 10) $2H_2As_2S_3 \cdot H_2S$; 12) $2H_2As_2S_3 \cdot 4H_2S$. Salze der Säure 10) sind die Arsenfahlerze, von der Säure 11) ist das Calciumsalz dargestellt (vgl. dieses).

β) *Darstellung*. — 1. Man treibt aus den Sulfarsenaten durch Glühen bei Luftabschluß einen Teil des S aus. BERZELIUS. — 2. Man sättigt die Hydrosulfide der Alkali- oder Erdalkalimetalle in wss. Lsg. mit As_2S_3 , dabei entstehen unter Entwicklung von H_2S Salze der Säure HAs_2S_5 , die man durch Abdampfen im Vakuum oder an der Luft in fester Form erhält. NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 28). Fügt man zu einer solchen Lsg. soviel Hydrosulfid hinzu, als der Orthosäure entspricht, so erhält man beim Verdunsten im Vakuum ein Salz der orthosulfarsenigen Säure oder der pyrosulfarsenigen Säure. Dies gilt nicht von den Alkalimetallen, denn bei Zusatz von weiterem Hydrosulfid zu einer Lsg. von Metasulfarsenit bildet sich auch beim Verdunsten im Vakuum Sulfarsenat, während As abgeschieden wird: $5K_2As_2S_5 = 3K_2As_4S_7 + 2As + 3K_2S$. NILSON. Mit NH_4SH vereinigt sich As_2S_3 zu $NH_4As_2S_5$, ungeachtet der zugesetzten Hydrosulfidmenge. NILSON. [Verwendet man Hydrosulfide, die der Luft ausgesetzt waren, also Polysulfid enthalten, so entstehen gleichzeitig Sulfarsenate. — Bei K und Na kann man statt der Hydrosulfide auch die Monosulfide anwenden. NILSON.] — 3. Man behandelt As_2S_3 mit den Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle in wss. Lsg.; hierbei wird gleichzeitig Alkaliarsenit gebildet; z. B. beim Kalium: $2As_2S_3 + 4KOH = 3KAs_2S_5 + K_2As_2O_4 + 2H_2O$. (Die entstandene Lsg. entwickelt deshalb bei der Zers. durch starke Säuren keinen H_2S : $3KAs_2S_5 + K_2As_2O_4 + 4HCl = 2KCl + 2As_2S_3 + 4H_2O$). — 4. Man löst As_2O_3 in Hydrosulfiden, wobei sich ebenfalls gleichzeitig Arsenit bildet: $As_2O_3 + 2KSH = KAs_2S_5 + KAsO_2 + H_2O$. BERZELIUS. Durch Kochen von As_2O_3 mit Natriummonosulfidlsgg. (1 Mol. As_2O_3 auf 2 Mol. Na_2S) entstehen verschiedene sulfarsenigsaure Salze. PREIS (*Ann.* 257, (1890) 180). — 5. Man kocht As_2S_3 mit Alkalikarbonaten; es bilden sich Salze der Säure HAs_2S_5 , neben As_2S_3 und einigen Arsenaten bzw. Sulfarsenaten (III, 2, 518). NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 2). — 6. Die Salze der kondensierten Säuren erhält man durch Einw. von W. auf die Metasulfarsenite, RAs_2S_5 . NILSON. — 7. Die Orthosulfarsenite der Alkalimetalle erhält man als Ndd. durch Zusatz von A. zu Lsgg., die As_2S_3 und Alkalisulfid im Verhältnis der Pyrosalze, $R_4As_2S_6$, enthalten: $K_4As_2S_6 = K_2As_2S_5 + KAs_2S_5$. Das gebildete Orthosalz zersetzt sich aber rasch. BERZELIUS. — 8. Die Sulfarsenite der übrigen Metalle stellt man aus den Alkalisulfarseniten durch Umsetzung mit dem betreffenden Metallsalz dar. BERZELIUS. — 9. Durch Zusammenerhitzen von As_2S_3 mit den Chloriden der Schwermetalle lassen sich viele Sulfarsenite darstellen, welche auch in der Natur vorkommen, z. B. solche des Ag, Pb und Cu. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 420). — 10. Sulfarsenite

1. *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Schmelzen von As mit überschüssigem S (auf 1 Teil As 5 bis 8 Teile S) entsteht eine dunkelgelbgrün gefärbte, plastische M., welche allmählich hart wird und sich dann zu einem zitronengelben Pulver zerreiben läßt; digeriert man dieses Prod. in irgend einem Zustand mit NH_3 , so bleibt blaßgelber, flockiger S ungelöst und aus der erhaltenen gelben Flüssigkeit fallen Säuren As_2S_5 . — Beim Erhitzen des hornartigen Prod. destilliert zuerst reiner S, dann arsenhaltiger S und zugleich geht die Farbe des Destillates von einem durchsichtigen Gelb in ebensolches Orange und Rot über; unterbricht man die Destillation, sobald der S sich deutlich zu färben beginnt, so ist der Rückstand in NH_3 vollkommen oder fast vollkommen lösl. und besteht ebenfalls aus As_2S_5 . [Digeriert man das hornartige Prod. mit CS_2 , so bleibt nicht As_2S_5 , sondern ein schwefelreicherer Körper zurück, der annähernd die Zusammensetzung As_2S_6 besitzt.] GÉLIS (*J. prakt. Chem.* 8, (1873) 89). — 2. Durch Einw. von H_2S auf eine wss. Lsg. von H_3AsO_4 , wobei zugleich As_2S_3 und S gebildet werden können. — Untersuchungen hierüber mit wechselnden Resultaten sind von BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 2), WACKENRODER, ROSE (*Pogg.* 107, (1859) 186), LUDWIG (*Arch. Pharm.* 1859, 32), PARNELL (*Chem. N.* 21, 133; *J. B.* 1870, 1007), BUNSEN (*Ann.* 192, (1878) 305), THIELE (*Ann.* 265, (1891) 65), NEHER (*Z. anal. Chem.* 32, (1893) 45) und besonders eingehend von BRAUNER und TOMIČEK (*Monatsh.* 8, (1887) 607), BRAUNER (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 532) und LE ROY W. MC. CAY (*Am. Chem. J.* 9, (1888) 174; 10, (1889) 459; 12, (1891) 547; auch *Z. anal. Chem.* 26, (1887) 635; 27, (1888) 632; ferner *Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 46; auch *J. Am. Chem. Soc.* 24, 661; *C.-B.* 1902, II, 559) ausgeführt worden (vgl. S. 459): Nur As_2S_5 wird gebildet durch Einleiten eines raschen Stromes H_2S (ungefähr 300 Blasen in der Minute) in eine möglichst viel freie HCl (auf einen T. Arsensäurelsg. mindestens zwei T. HCl, D. 1.2, NEHER) enthaltende Arsensäurelsg. in der Kälte, BRAUNER u. TOMIČEK, NEHER. Je weniger HCl die Lsg. enthält, je langsamer der Schwefelwasserstoffstrom und je höher die Temp., desto mehr As_2S_3 wird gebildet, BRAUNER u. TOMIČEK. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Nd. vom Gehalt der Lsg. an HCl:

% HCl	1.8	7.9	10.76	14.34	25.10	32.27
Zusammens. des Nd.	91% As_2S_5	As_2S_5 rein			58% As_2S_5	As_2S_5 rein.

USHER u. TRAVERS (*J. Chem. Soc.* 87, 1870; *C.-B.* 1905, II, 1481). — Noch bei 60° wird nur As_2S_5 gefällt, BUNSEN, BRAUNER u. TOMIČEK. Leitet man H_2S in eine reine Arsensäurelsg. bei gewöhnlicher Temp., so wird die Flüssigkeit im Laufe von 5 bis 15 Minuten opalisierend und milchig trübe, bei längerer Einw. (48 Stunden) fällt ein Gemenge von As_2S_3 , As_2S_5 (13.44 bis 15.24%) und S nieder, BRAUNER u. TOMIČEK. Zusatz von Salzen zu den HCl-freien Arsensäurelsgg. vermehrt die B. von As_2S_3 ; so werden bei Ggw. von NH_4Cl 56.25% des As in As_2S_3 verwandelt; ist genügend HCl vorhanden, so erhält man reines As_2S_5 . BRAUNER u. TOMIČEK. Verdünnung des H_2S mit anderen Gasen, z. B. Wasserdampf, begünstigt gleichfalls die Entstehung von As_2S_5 , THIELE. — Man kann zur Darst. von reinem As_2S_5 auch folgendermaßen verfahren: Man bringt die HCl-saure Arsensäurelsg. in eine Flasche von etwa 150 ccm, füllt mit ausgekochtem W. auf und leitet bis zur Sättigung H_2S ein; die fest verschlossene Flasche stellt man hierauf eine Stunde lang ins Wasserbad und erhält so zusammengeballtes, leicht abzufiltrierendes, reines As_2S_5 , MC. CAY (*Am. Chem. J.* 9, (1888) 174). — Die B. von As_2S_3 und S bei der Einw. von H_2S auf Arsensäurelsg. beruht höchst wahrscheinlich auf der intermediären B. von Sulfoxyarsensäure, $\text{H}_4\text{AsO}_5\text{S}$: ($\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_4\text{AsO}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$), die zwar nur in wss. Lsg. zu existieren scheint (III, 2, 462), von der aber mehrere Salze bekannt sind; die sehr labile Säure zerfällt nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erhitzen in As_2O_3 und S ($\text{H}_4\text{AsO}_5\text{S} = \text{H}_2\text{AsO}_4$

			NILSON.	
2As	150	45.78	46.06	45.97
5S	160	48.78	49.34	48.82
H ₂ O	18	5.49	4.60	5.71
As ₂ S ₃ , H ₂ O	328	100.00	100.00	100.00

b) *Mit Schwefelwasserstoff.* H₂AsS₄ (Sulfarsensäure). — Soll nach NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 145) der Nd. sein, der aus den Sulfarsenaten durch Säuren in der Kälte gefällt wird. Er soll die der Formel H₂AsS₄ entsprechende Arsen- und Schwefelmenge enthalten. CS₂ entzieht ihm zunächst keinen S, dies ist erst der Fall, wenn der H durch die Behandlung des Körpers an der Luft oxydiert ist. In seine Nähe gebrachtes Bleipapier wird geschwärzt. Bei seiner Lsg. in NH₃ und in Hydrosulfiden bleibt S zurück. — Diese Säure existiert jedoch nach MC. CAY (*Z. anal. Chem.* 24, (1895) 728) nicht. Die Menge des bei der Zers. von Natriumsulfarsenat mit Säuren entwickelten H₂S und diejenige des gefällten Sulfids entsprechen genau den unter der Annahme, daß sich das Sulfid ausscheidet, berechneten. — NILSON fand 86.77 As und 62.87 S und berechnet daraus das Atomverhältnis 0.49 : 3.93.

c) *Sulfarsenate.* α) *Allgemeines.* — Dieselben leiten sich von folgenden hypothetischen Sulfarsensäuren ab: 1) H₂AsS₄, *Orthosulfarsensäure*, 2) H₄As₂S₇, *Pyrosulfarsensäure*, 3) HAsS₃, *Metasulfarsensäure*, 4) H₂As₂S₁₀ (= H₁₆As₂S₁₆ — 5H₂S), 5) H₁₀As₄S₁₆ (= H₂₀As₄S₂₀ — 5H₂S).

Die in der Natur vorkommenden Sulfarsenate sind mit Ausnahme des Epigenits, eines basischen Kupfereisensulfarsenats, Orthosulfarsenate z. B. Cu₃AsS₄, Enargit; Ag₃AsS₄, Xanthokon.

β) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man löst As₂S₃ in Hydrosulfiden in der Wärme und verdampft im Vakuum; bei den Alkalihydrosulfiden entstehen so Ortho- und Pyrosulfarsenate. Bei längerem Erwärmen der konz. Lsg. löst sich mehr As₂S₃, scheidet sich aber beim Erkalten der Lsg. größtenteils wieder aus. BERZELIUS. — NH₄SH liefert ein Salz der Säure 4) Calcium- und Magnesiumhydrosulfid ein solches der Säure 5). Baryum- und Strontiumhydrosulfid dagegen bilden Doppelsalze von Sulfarsenat mit Sulfarsenit, z. B. 2Ba₂AsS₄.Ba₂As₂S₅. NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 159). (Aus der wss. Lsg. von Kaliumpyrosulfarsenat fällt Alkohol K₂AsS₄, dem Verdampfungsrückstand des Filtrats entzieht W. K₂As₂S₇, während As₂S₃ ungelöst bleibt. BERZELIUS). — 2. Die Angabe von BERZELIUS, daß sich As₂S₃ in Alkalihydroxyd oder -karbonat zu Sulfarsenat und Arsenat löse, ist unrichtig. Vielmehr entstehen hierbei Sulfoxyarsenate (vgl. daselbst). — In NH₃ löst sich As₂S₃ zu Ammoniumsulfoxyarsenat und zu Ammoniumsulfarsenat, MC. CAY (*Chem. Ztg.* 15, (1891) 476), auch zu Disulfoxyarsenat, WEINLAND u. LEHMANN (*Z. anorg. Chem.* 26, (1902) 322); die gelbe Lsg. wird allmählich, rascher beim Erhitzen, farblos, ohne S abzusetzen, MC. CAY; sie trübt sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung von S und enthält dann Ammoniumarsenit, FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* 12, (1863) 330), wahrscheinlich infolge der Zers. des Ammoniumsulfoxyarsenats. — 3. Man digeriert As₂S₃ mit den Polysulfiden der Alkalimetalle oder As₂S₃ und S mit Alkalihydroxyden, auch mit NH₃, BERZELIUS; ECKERT (*Pharm. Viertelj.* 13, 357; *J. B.* 1864, 238). — 4. Durch Einw. von H₂S auf Alkalisulfarsenate in wss. Lsg. BERZELIUS. Leitet man H₂S in eine konz. Lsg. von KH₂AsO₄, so entstehen KH₂AsO₄S und As₂S₃, auch As₂S₅ und S treten auf. In verd. Lsg. lassen sich dagegen sämtliche Sauerstoffatome des KH₂AsO₄ durch S ersetzen, wenn man den H₂S längere Zeit in der Hitze einleitet und dann im Gasstrom erkalten läßt. K₂HAsO₄ und K₂AsO₄ gehen ebenfalls bei raschem Einleiten von H₂S in ihre verd. Lsgg. in der Wärme vollständig in Sulfarsenate über. MC. CAY (*Am. Chem. J.* 12, (1890) 547). — 5. Man mischt die Lsg. eines Alkaliarsenats mit NH₄SH und verjagt den Ueberschuß desselben durch Destillation. BERZELIUS. — 6. Ist das Arsenat in W. unl., so löst man es in HCl und fällt daraus durch H₂S das

Eigenschaften besitzt, z. B. der H_2SO_4 gegenüber, bei Anwesenheit einer Säure existenzfähiger sein und sich daher vorzugsweise bilden wird, während die Arsensäure, eine stärkere Säure, bei Ggw. einer Basis zu bestehen geneigter ist. Der im ersten Falle freierwerdende Sauerstoff ($\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8\text{AgNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{AsO}_3 + 5\text{HNO}_3 + 3\text{NaNO}_3 + \text{O}$) wird zur Oxydation von S verbraucht. PREIS. — Ueber das Verhalten des Na_3AsS_4 gegen Metallsalze vgl. auch HEUBACH (*Dissertation, Berlin 1890*).

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ zersetzt die Alkalisulfarsenate in Alkaliarsenat und geht in CuS über; ein Teil des Cu bleibt als $\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)_2$ im Alkalisulfarsenat gelöst. BERZELIUS. — Cu_2S , FeS , HgS , CdS sind gleichfalls mehr oder weniger löslich in Alkalisulfarsenaten. STORCH (*Ber. 16, (1883) 2015*).

d) *Sulfoxyarsensäuren*. — In festem Zustande ist keine dieser Säuren isoliert worden. Die Monosulfoxyarsensäure, $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S}$, ist in Lsg. recht beständig, die Disulfoxyarsensäure, $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$, ist gleichfalls in Lsg. erhältlich, die Trisulfoxyarsensäure, H_3AsOS_3 , zerfällt auch in Lsg. sofort.

a) $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S}$. (*Monosulfoxyarsensäure*). *Bildung*. — 1. Bei der Einwirkung von H_2S in einer zur Fällung des As als As_2S_3 unzureichenden Menge auf eine möglichst kalte, verd., angesäuerte Arsensäurelsg. Der event. ausgeschiedene höchst fein verteilte S wird durch Schütteln mit feuchtem Asbest und Filtration entfernt. MC. CAY (*Am. Chem. J. 10, (1888) 459; Z. anal. Chem. 27, (1888) 632*). Etwa vorhandenen freien H_2S vertreibt man durch einen Luftstrom oder bindet ihn durch Zusatz von CuSO_4 , welches die Sulfoxyarsensäure nicht angreift. MC. CAY. — 2. Durch Zers. eines Salzes in verd. Lsg. in der Kälte durch Säuren. MC. CAY. — *Eigenschaften*. — Diese Lsg. ist in der Kälte ziemlich beständig, bei gewöhnlicher Temp. trübt sie sich allmählich, rascher beim Kochen durch ausgeschiedenen reinen S, während das Filtrat mit H_2S Arsentrisulfid liefert: $2\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S} = 2\text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{S}_2$. HCl und H_2SO_4 können ohne Veränderung im Ueberschuß zugesetzt werden. — H_2S ruft unmittelbar keinen Nd. hervor, erst nach Stunden. — HgCl_2 verursacht einen schweren, gelblichweißen Nd., CuSO_4 verändert die Lsg. nicht. Setzt man AgNO_3 zu, so fällt schwarzes Ag_2S nieder. MC. CAY.

β) $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$. (*Disulfoxyarsensäure*). — Entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von H_2S auf mit Mineralsäuren schwach angesäuerte Lsgg. von Natriumarsenat, MC. CAY (*Ber. 32, (1899) 2474*), resp. bei Einw. von viel überschüssigem H_2S auf eine Lsg. von H_2AsO_3 (vgl. $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) MC. CAY (*Z. anorg. Chem. 29, (1902) 46*; auch *J. Am. Chem. Soc. 24, 661; C.-B. 1902, II, 559*).

Ueber die anderen Sulfoxyarsensäuren vgl. oben und bei den Na-Salzen derselben.

e) *Sulfoxyarsenate*. α) *Allgemeines*. — Nur die Monosulfooxyarsensäure bildet primäre, sekundäre und tertiäre Salze, von den anderen sind nur die tertiären Salze bekannt. Diese Salze sind sehr wohl definiert und in reinem Zustande erhältlich, und zwar sind die Natriumsalze am leichtesten zu isolieren, während die K- und NH_4 -Salze sll. sind. Die drei Säuren geben auch Salze mit den Erdalkalimetallen, z. T. auch Alkalierdalkalidoppelsalze, dagegen keine mit Schwermetallen, da beim Versuche, diese darzustellen, meist Schwermetallsulfid abgeschieden wird. — Bestüglich der Darstellungsmethoden kann überall auf das Na-Salz verwiesen werden.

Man kennt noch einige Sulfoxyarsenate, welche nicht den genannten Säuren angehören. Es sind dies die Verbb.: $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_5\text{S}_2$ und $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$. Da diese in anderen Salzen keine Analoga haben, so soll hier darauf verzichtet werden, sie auf besondere Säuren zurückzuführen. — Ueber ihre mutmaßliche Konstitution vgl. bei ihrer Beschreibung.

β) *Spezielles*. — Man kennt primäre, sekundäre und tertiäre Salze der Monosulfooxyarsensäure. — *Bildung*. — Die *primären* bilden sich: 1. Bei der Einw. von H_2S auf primäre Arsenate in k. wss. Lsg. BOUQUET u. CLOEZ (*Ann.*

Ueber die Mengenverhältnisse der bei Einw. von NaOH, Natriumäthylat, KOH, NH_4OH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf As_2S_3 entstehenden verschiedenen Sulfoxyarsenate, sowie über eine Methode, dieselben im Gemisch zu ermitteln, vgl. WEINLAND u. LEHMANN (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 322). Die Auflösung verläuft wahrscheinlich nach: $4\text{As}_2\text{S}_3 + 24\text{KOH} = 3\text{K}_3\text{AsS}_4 + 3\text{K}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 2\text{K}_3\text{AsO}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. WEINLAND u. LEHMANN, die Formulierung von MC. CAY (*Ber.* 32, (1899) 2471): $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsS}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist wahrscheinlich weniger richtig. Genau entsprechen beide Gleichungen nicht den Tatsachen, da sich bei der Rk. auch Na_2AsOS_2 bildet, WEINLAND u. LEHMANN.

II. Arsenoxysulfide. — Entstehen in wechselnder Zusammensetzung durch Erhitzen von Arsensulfiden im Wasserdampfstrom, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] 62, (1836) 384). — Durch Auflösen von As_2S_3 in einer wss. Lsg. von As_2O_3 in der Hitze und Abdampfen des Filtrats erhält man kristallinische Oxysulfide, CROSS u. HIGGINS (*Ber.* 16, (1883) 1198). — As_2O_3 läßt sich mit As_2S_3 in jedem Verhältnis zusammenschmelzen und die Gemenge lassen sich auch destillieren, doch nicht ohne geringe Entw. von SO_2 und Reduktion von As; bestimmte Oxysulfide sind aus den Schmelzen bis jetzt nicht isoliert worden. HAUSMANN (*Ann.* 74, (1850) 199), NILSON (*J. prakt. Chem.* 12, (1875) 297).

III. Arsenosulfate. — Entstehen aus As_2O_3 und H_2SO_4 bzw. SO_3 ; die Kristalle werden auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit. Sie sind sehr wenig beständig, namentlich die schwefeltrioxydreichereren. — Durch Erhitzen läßt sich das SO_3 aus ihnen vertreiben und reines As_2O_3 , ohne eine Spur von As_2O_5 , bleibt zurück. — An feuchter Luft, noch schneller durch W., zerfallen sie in As_2O_3 und H_2SO_4 . — Die an SO_3 reichereren werden schon durch Tempp. unter 100° zersetzt. ADIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 157). — Aeltere Literatur: VOGEL (*J. prakt. Chem.* 4, (1835) 232); BUCHHOLZ (*Schw.* 15, 337).

a) $\text{As}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$. *Arsenylsulfat*, $\text{O}_3\text{S}(\text{O}-\text{As}=\text{O})_2$. — Wurde in Kristalldrusen in Leitungskanälen von SO_3 in Schwefelsäurefabriken gefunden. REICH (*J. prakt. Chem.* 90, (1863) 176), KOSSMANN (*Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Stettin* 1863), ULRICH (*Berg- u. hüttenm. Zig.* 1854, 98). — 1. Man löst As_2O_3 in konz. H_2SO_4 in der Wärme, dampft ab und erhitzt, solange noch SO_3 -Dämpfe fortgehen. Die entstandene glasartige M. entspricht obiger Zusammensetzung. STAVENHAGEN (*Z. angew. Chem.* 6, (1893) 284). — 2. Kristallisiert aus einer h. Lsg. von As_2O_3 in Schwefelsäure von einer der folgenden Konzentrationen: $9\text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$; $9\text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$; $9\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$. ADIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 157). — Nach REICH bis 3 cm lange Tafeln, werden an der Luft feucht und lassen konz. H_2SO_4 ausfließen, bis schließlich As_2O_3 in Form der ursprünglichen Kristalle zurückbleibt. Verliert bei 225° allmählich SO_3 , ADIE, während geschmolzenes As_2O_3 zurückbleibt. REICH.

Ber. von					
ADIE u. STAVENHAGEN.		REICH.	STAVENHAGEN.	ADIE.	
As_2O_3	71.22	72.13	71.75	70.65	72.21
SO_3	28.78	27.81	27.69		26.19
$\text{As}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$	100.00	99.94	99.44		98.40

b) $3\text{As}_2\text{O}_3, 4\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$. — Man erhitzt As_2O_3 mit konz. H_2SO_4 , gießt ab und läßt teilweise erkalten; dabei scheidet sich die Verb. in starkglänzenden Kristallen aus, aus der Mutterlauge kristallisiert As_2O_3 in Oktaedern. LAURENT (von NICKLES mitgeteilt *J. Pharm. Chim.* [3] 55, (1863) 184; *J. B.* '863, 230).

		LAURENT.	
$3\text{As}_2\text{O}_3$	594	63.75	
4SO_3	320	34.90	35.2
H_2O	18	1.95	1.8
$3\text{As}_2\text{O}_3, 4\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$	932	100.00	

B. *Ammoniumsulfarsenite*. a) $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$. (*Ammoniumorthosulfarsenit*). — Man setzt A. zu einer Lsg. von As_2S_3 in NH_4SH und wäscht die sich abscheidenden Kristalle mit Alkohol. — Weiße, leichte, federähnliche Kristalle, welche an der Luft gelb werden, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ verlieren und in As_4S_3 mit einer Spur $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ übergehen. BERZELIUS.

b) $\text{NH}_4\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — 1. Beim Verdampfen der mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von NH_4SH , welche das Metasalz NH_4AsS_3 enthält, scheidet sich die Verb. zuerst gelb, später rot gefärbt aus. — 2. Man setzt zu der Metaarsenitlösung noch ein oder zwei Mol. NH_4SH und verdampft im Vakuum über KOH und H_2SO_4 . — Rotes Pulver, aus kugelförmigen Aggregaten bestehend. — W. ist ohne Einw.; KOH löst unter Entw. von NH_3 , beim Erhitzen unter Abscheidung eines dunklen Körpers; aus dieser Lsg. fällt HCl Arsentrisulfid. NH_3 löst gleichfalls, besonders in der Hitze. Gegen HCl auch in der Siedehitze verhältnismäßig beständig: die rote Farbe des Körpers bleibt bestehen und nur wenig H_2S wird frei. NILSON (*J. prakt. Chem.* 14, (1876) 41).

Ammoniumsulfarsenite bilden sich ferner bei den III, 2, 476 beschriebenen Reaktionen, aber die dabei entstehenden Salze sind nicht näher untersucht.

Die von BERZELIUS für ein *Ammoniumsulfosalz des Arsendisulfids* gehaltene Verbindung muß nach den Untersuchungen NILSON's (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 6), nach denen dem As_2S_3 kein saurer Charakter zukommt, ein anderes Sulfosalz, vielleicht ein Trisulfarsenit, gewesen sein.

			NILSON.		
			nach (1)	nach (2)	
NH ₃	17	3.87	3.93	3.86	4.54
H	1	0.23			
3As	225	51.25	51.49	50.47	51.12
5S	160	36.45	36.77	35.0	35.19
2H ₂ O	36	8.20			
NH ₄ As ₂ S ₅ ·2H ₂ O	439	100.00			

C. *Arsenpentasulfidammoniak*. — As_2S_3 absorbiert NH_3 und verwandelt sich dabei in eine blaßgelbe Substanz; diese ist in W. lösl., und aus dieser Lsg. fällt allmählich ein rotgelbes Pulver nieder. — Verliert an der Luft in einigen Stunden sämtliches NH_3 . BERZELIUS.

D. *Ammoniumsulfarsenate*. a) $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$. (*Ammoniumorthosulfarsenat*). — Man versetzt die Lsg. von As_2S_3 in überschüssigem NH_4SH bei mäßiger Wärme mit h. A. und schüttelt; beim Erkalten schießt das Salz in farblosen, nach dem Auswaschen mit A. ziemlich luftbeständigen Säulen an, die sich jedoch meistens oberflächlich gelb färben. Beim Erhitzen schmelzen sie; bei der Destillation geht zuerst W. und hierauf eine gelbe Flüssigkeit über, welche $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ mit überschüssigem S enthält, während As_4S_3 zurückbleibt. BERZELIUS.

b) $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{S}_7$. (*Ammoniumpyrosulfarsenat*). — Ist nur in Lsg. bekannt, welche man durch Auflösen von As_2S_3 in NH_4SH in den berechneten Mengen erhält. Die Lsg. trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer zähen, klebrigen, rotgelben M. ein, welche sich ohne Zers. nicht vollständig trocknen läßt. Verhält sich bei der Destillation wie a). BERZELIUS.

c) $(\text{NH}_4)_5\text{As}_2\text{S}_{10}$. — Man löst As_2S_3 in NH_4SH , filtriert von wenig ausgeschiedenem S ab und läßt die gelbe Flüssigkeit im Vakuum über H_2SO_4 eintrocknen. — Gelbe, amorphe, glänzende Masse. — Lösl. in Wasser. NILSON (*J. prakt. Chem.* 14, (1876) 160).

			NILSON.
5 NH_3	90	14.17	13.49
3As	225	35.43	34.92
10S	320	50.40	50.59
$(\text{NH}_4)_5\text{As}_2\text{S}_{10}$	635	100.00	99.00

F. $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (*Ammoniumarsensulfat*). — *Allgemeines*. — Die Verbh. des As_2O_5 mit Basen und SO_3 , „Arsensulfate“ genannt, bilden sich aus 2 Mol. der primären Alkaliarsenate durch Einw. von 1 Mol. H_2SO_4 und haben die allgemeine Formel $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Beim K entsteht aus 1 Mol. KH_2AsO_4 und 1 Mol. H_2SO_4 auch ein Verb. $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 521). — Die Konstitution entspricht derjenigen der analogen Phosphate. Vgl. Bd. II, 1.

Spezielles. — Man mischt eine Lsg. von 2 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ mit 1 Mol. H_2SO_4 und konzentriert. — Zusammengewachsene, harte Kristalle. — Beim Umkristallisieren aus W. erhält man im Gegensatz zu dem Verhalten der entsprechenden K- und Na-Verb. zunächst den Körper wieder und dann eine sehr saure Mutterlauge. — Ist keine Molekularverb. von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ und NH_4HSO_4 , sondern vielleicht $\text{OAs}(\text{OH})(\text{ONH}_4)(\text{OSO}_3\text{NH}_4)$, H_2O bzw. $\text{As}(\text{OH})_3(\text{ONH}_4)(\text{OSO}_3\text{NH}_4)$. Vgl. Bd. II, 1, S. 146. FRIEDHEIM u. MOZKIN (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 290).

		MOZKIN.
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	18.98	18.02
As_2O_5	41.98	41.51
2SO_3	29.19	28.76
$3\text{H}_2\text{O}$	9.85	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$	100.00	

Arsen und Selen.

Uebersicht: A. Arsenselenide, S. 488. — B. Ammoniumarsenselenat, S. 490. — C. Arsenselsulfide, S. 490.

A. *Arsenselenide*. — Schmelzendes Se löst As allmählich zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren M. auf. BERZELIUS. — Nimmt man der Formel As_2Se_3 entsprechende Mengen, so bildet sich eine schwarze amorphe M., die sich in NaOH unter Zurücklassung bronzefarbener, schimmernder Blättchen löst. UELSMANN (*Ann.* 116, (1860) 122). — LITTLE (*Ann.* 112, (1859) 214) erhielt durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente eine metallglänzende, spröde, leicht zu pulverisierende M., welche D. 4.75 zeigte und aus 57% As und 43% Se bestand. — Erhitzt man eine solche Mischung von As und Se, so beginnt sie bei Rotglut zu sieden; hat sie dann eine gewisse Zusammensetzung erreicht, so hört das Kochen auf und erst in der Weißglühhitze destilliert vollends die ganze Mischung und erstarrt zu einer braunschwarzen, glänzenden M. von muschelartigem Bruch. BERZELIUS.

a) As_2Se_3 . (*Arsenmonoselenid*). — Man schmilzt berechnete Mengen As und Se, jedoch mit einem geringen Ueberschuß von As, in einem Kaliglasrohr in einer N-Atmosphäre zusammen; die Vereinigung findet bei ca. 600° statt und es entsteht eine verhältnismäßig leicht bewegliche Schmelze, welche zu einem glasglänzenden Körper mit muschelartigem Bruch erstarrt. Durch Sublimation in einem beiderseitig geschlossenen, mit N gefüllten, schwerschmelzbaren Glasrohr zu reinigen, wobei das überschüssige As sich oberhalb des As_2Se_3 ansetzt. — Adiaphane, schwarze, metallglänzende, unvollkommene Kristalle mit schwarzem Strich; dreikantigen, 1 bis 2 mm langen, 0.5 mm breiten Lanzenspitzen vergleichbar; wenn nicht Zwillingsbildung vorliegt, hexagonal. — Unl. in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln; konz. HCl und H_2SO_4 greifen nur sehr langsam an, konz. KOH oder NaOH zersetzen erst beim Kochen. DD. bei 950 bis 1050° der Formel As_2Se_3 entsprechend.

= 59°50'; (001) : (111) = 56°39'; (001) : (212) = 56°5'. DUFET (*Bull. soc. franc. Min.* 10, (1887) 77; *Z. Kryst.* 14, 613 Ausz.). — D. 1.871, SCHIFF (*Ann.* 112, (1859) 92). 1.88, DUFET. — Verwittert nicht in warmer Luft, CLARK, bei gewöhnlicher Temp., LESCOEUR (*Compt. rend.* 104, (1887) 1171), absorbiert bei niedriger Temp. Wasserdampf, ohne feucht zu werden. LESCOEUR. — Schmp. 120 bis 130°; verliert bei 180° sein Kristallwasser (ber. für 7 Mol. H₂O : 40.88%; gef. 40.52%), wobei es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die zu einer strahlig glänzenden M. erstarrt. Bei 250° geht es in Na₄As₂O₇ über (ber. für den Verlust von 1 Mol. H₂O : 5.08%; gef. 5.12%). — Berechnet für Na₄As₂O₇: 42.09%; gef. 42.26%) (s. unten bei β). HÖRMANN (*Dissertation, Erlangen* 1879).

Dissoziationsspannung bei:

Temp.	0°	5°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
mm	1	1.2	2.1	4.6	15	29	77	188	424.

Na₂HAsO₄ zeigt mit steigendem Wassergehalt bei 20° folgende Dissoziationsspannungen: mit 7.07 Mol. H₂O : 16 mm; mit 7.26 Mol. H₂O : 15.8 mm; mit 12 Mol. H₂O : 16 mm. — Mit 0.88 Mol. W. tritt bei 20° noch eine Spannung von 4.6 mm ein, bei dem wasserfreien Salz beträgt sie unter 1 mm. LESCOEUR.

β) Mit 12 Mol. H₂O. — Darst. vgl. oben. — Isomorph mit dem Natriumphosphat. (Vgl. Bd. II, 1, S. 392, 509.) MITSCHERLICH. a : b : c = 1.7499 : 1 : 1.4121. β = 121°49'. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, m{110}, r{101}; (110) : (010) = *33°56'; (001) : (101) = *50°4'; (001) : (110) = *72°53'; (101) : (110) = 79°56'. DUFET. — Lichtbrechungsvermögen s. SÉNARMONT (*Pogg.* 86, (1852) 35) und DUFET (*Tabellen von Landolt-Börnstein* 1905, S. 648). — D. 1.670, SCHIFF, DUFET; 1.72, CLARK; 1.736 bei 3.9°, PLAYFAIR u. JOULE. — Schmp. 28°, TILDEN (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 409; *J. B.* 1884, 177). Verwittert an der Luft schon bei 9° und verwandelt sich in α). CLARK. — Dissoziationsspannung bei 20° 16 mm. LESCOEUR. — In 100 T. W. lösen sich bei 0° 17.2 T., bei 30° 140.7 T. Na₂HAsO₄·12H₂O. TILDEN.

D. einer Reihe von Lsgg. bei 14° nach SCHIFF (*Ann.* 118, (1860) 195):

D.	In 100 Gewichtsteilen Lsg. sind enthalten Gew.-T.
	Na ₂ HAsO ₄ ·12H ₂ O. Na ₂ HAsO ₄ .
1.0212	5 2.313
1.0434	10 4.626
1.0665	15 6.939
1.0904	20 9.252
1.1153	25 11.565
1.1410	30 13.878
1.1677	35 16.191
1.1952	40 18.504

Die konz. wss. Lsg. trübt sich beim Erwärmen und scheidet α) aus. KOTSCHUBEY. (*J. prakt. Chem.* 49, (1850) 182.) — Dinatriumarsenat geht beim Glühen nur scheinbar in „Pyroarsenat“ über; der erhaltene Körper ist weiß und schmilzt leicht zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit zu einer seidenglänzenden, strahligen M. erstarrt. MARX (*Kastn. Arch.* 2, (1824) 18). — Löst man den Körper in W., so erhält man das Orthosalz, CLARK, SCHIEFER; die Lsg. gibt ausschließlich die Reaktionen der Orthosäure (vgl. S. 461). SCHIEFER. Auch die Leitfähigkeit bestätigt dies. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 55). Vgl. S. 458.

Ber.	CLARK.	GMBELIN.	SALKOWSKI.	HÖRMANN.
2Na ₂ O	124.8	19.98	55.86	56
As ₂ O ₅	230	36.81	44.14	44
15H ₂ O	270	43.21	44.14	44

Na₂HAsO₄·7H₂O 624.8 100.00

2Na ₂ O	123.9	15.44	MITSCHERLICH.	FRESENIUS.
As ₂ O ₅	229.6	28.61	44.19	15.60
25H ₂ O	449.0	55.95	—	28.55

Na₂HAsO₄·12H₂O 802.5 100

MITSCHERLICH fand in dem Glührückstande 65.84%

15.60
28.55
64.95%

d) $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Se}, 24\text{H}_2\text{O}$. — Aus der Mutterlauge von e); diesem ähnlich, nur leichter lösl. MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.79	14.71
As	16.08	15.82
S	6.86	7.26
Se	8.47	7.73
O	8.57	7.87 (Diff.)
H_2O	46.22	46.61
$\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Se}, 24\text{H}_2\text{O}$	99.99	100.00

e) $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Se}_2, 36\text{H}_2\text{O}$. — Man löst S, Se und As_2O_3 im Verhältnis $2\text{S} : 2\text{Se} : \text{As}_2\text{O}_3$ unter starkem Kochen in Natronlauge und kühlt die dunkelrote Lsg. ab. — Weiße, großprismatische Kristalle, in Lsg. sehr beständig. Dieselbe gibt mit verd. SS. einen Nd. von S und Se, während sulfoxyarsenige Säure gelöst bleibt. (Die Mutterlauge gibt d.) MESSINGER.

		MESSINGER.
Na	14.56	14.41
As	15.82	15.65
S	4.50	4.19
Se	10.54	10.49 (Diff.)
O	9.00	
H_2O	45.42	45.88
$\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Se}_2, 36\text{H}_2\text{O}$	100.04	100.00

VII. Natrium, Arsen und Halogen. A. $2\text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{NaFl}, 19\text{H}_2\text{O}$. *Trinatriumarsenat-Natriumfluorid*. — 1. Kristallisiert aus einer Lsg. von Na_3AsO_4 und NaFl in Natronlauge. BAKER (*Ann.* 229, (1885) 293). — 2. Man bringt in einen rotglühenden Tiegel nach und nach ein Gemenge von 1 T. CaFl_2 , 1 T. As_2O_3 , 3 T. NaNO_3 und 4 T. Na_2CO_3 und erhitzt schließlich bis zum Schmelzen; der gepulverten Schmelze entzieht W. die Verb. BRIEGLEB (*Ann.* 97, (1856) 112). — Oktaedrisch ausgebildete Kristalle; häufig undurchsichtig. BRIEGLEB. Refraktionsindices siehe BAKER (*Ann.* 229, (1885) 294). — D.²⁵ 2.85. BRIEGLEB; enthält 9.5 Mol. Kristallwasser, BAKER, 12 Mol. BRIEGLEB; lösl. in 9.55 T. W. bei 25° (D. der Lsg. 1.034), in 2 T. bei 75° (D. der Lsg. 1.194). BRIEGLEB.

	berechn.	BAKER.		BRIEGLEB.
Na	20.15	20.26	$3\text{Na}_3\text{O}$	23.27
As_2O_5	28.77	29.00	Na	2.88
Fl	2.37	2.26	As_2O_5	28.75
H_2O	42.72	42.74	Fl	2.39
			$19\text{H}_2\text{O}$	42.71
			$2\text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{NaFl}, 19\text{H}_2\text{O}$	100.00
				19.25
				4.75
				25.04
				46.32

BRIEGLEB, der zuerst den Körper darstellte, gab ihm und dem entsprechenden Phosphat (Bd. II, 1, 414) die Formel $\text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{NaFl}, 12\text{H}_2\text{O}$; aber aus den Untersuchungen von RAMMELSBERG, THORPE, BAUMGARTEN und BAKER geht mit ziemlicher Sicherheit die obige Zusammensetzung hervor. Vgl. BAKER a. a. O.

B. $\text{NaBr}, 2\text{As}_2\text{O}_3$. *Natriumbromid-Arsentrioxyd*. — Aus 120 T. NaBr, 20 T. As_2O_3 und 350 ccm H_2O . Der Ueberschuß an NaBr ist nötig, da man das Salz sonst gar nicht oder mit As_2O_3 verunreinigt erhält; so haftet ihm NaBr an. — Sechseckige, weiche Täfelchen. Wird durch h. W. zersetzt; aus der Lsg. kristallisiert As_2O_3 . RÜDORFF (*Ber.* 21, (1888) 3051).

		RÜDORFF.
NaBr	20.6	20.7
As_2O_3	79.4	79.6
$\text{NaBr}, 2\text{As}_2\text{O}_3$	100.0	100.3

C. $\text{NaJ}, 2\text{As}_2\text{O}_3$. *Natriumjodid-Arsentrioxyd*. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 60 T. NaJ und 25 T. As_2O_3 in 500 T. H_2O . Auch aus Natriumarsenit und NaJ zu erhalten, aber unrein. — Sechseckige Täfelchen. — Wird durch h. W. zers.; aus der h. Lsg. kristallisiert beim Erkalten As_2O_3 . Fügt man

überschüssigem Barytwasser. LAUGIER (*Ann. Chim.* 85, (1813) 26), JOLY (*Compt. rend.* 103, (1886) 746). — 3. Man fällt eine Lsg. von H_2AsO_4 in NH_3 -Lsg. mit BaCl_2 . FIELD (*Chem. Soc. Quart. J.* 11, 6; *J. B.* 1858, 175). — 4. Man löst b) in möglichst wenig verd. Mineralsäure und fällt mit NH_3 . KOTSCHUBEY (*J. prakt. Chem.* 49, (1850) 182). Der Nd. enthält bei Anwendung von HCl um so mehr BaCl_2 , je größer der Gehalt der Lsg. an NH_4Cl ist; außerdem enthält er W., das bei 240° noch nicht entweicht. SALKOWSKI. Nach KOTSCHUBEY u. BAUMANN (*Arch. Pharm.* 36, (1844) 299) ist der bei Ggw. von viel NH_4 -Salzen sich bildende Nd. Ammoniumbaryumarsenat. Nach MITSCHERLICH erhält man ein Gemisch von a) und b). — 5. Falls b) aus BaCl_2 und Na_2HAsO_4 dargestellt wird, gibt dessen Waschwasser mit NH_3 einen Nd. von a). SALKOWSKI. — 6. Man fügt zu einer überschüssigen Lsg. von BaCl_2 tropfenweise Na_2AsO_4 und wäscht den sich rasch bildenden schweren Nd. mit k. Wasser. GRAHAM (*Pogg.* 32, (1834) 48). Setzt man zu Na_2AsO_4 umgekehrt BaCl_2 , so erhält man einen gallertartigen Nd., der beim Kochen feinflockig wird; da aber die Flüssigkeit alkal. reagiert, muß auch BaHAsO_4 niedergefallen sein. Außerdem enthält der Nd. mit niedergerissenes Na_2AsO_4 . GRAHAM. Nach JOLY besteht er aus Natriumbaryumarsenat. S. III, 2, 556. — 7. BaO löst sich in einer zum Schmelzen erhitzten Mischung von wasserfreiem Na_2AsO_4 oder Na_2HAsO_4 und NaCl bzw. KCl . (In der Mischung müssen mehr als 18% Na_2HAsO_4 , resp. mehr als 8% Na_2AsO_4 enthalten sein, da sich sonst apatitartige Körper bilden; vgl. III, 2, 557.) Beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit k. W. bleibt $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ kristallinisch zurück. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1889) 19). — 8. Man erhitzt As_2O_3 mit BaO_2 , wobei die M. unter heftiger Rk. zusammenschmilzt und erglüht, entfernt nach dem Erkalten beigemengte schwarze Teile und kocht mit W. aus, wobei Ba_3AsO_4 , vermengt mit etwas Pyroarsenat zurückbleibt. SCHAIRER (*Chem. Ztg.* 1904, 15).

Weißes Pulver; bei 100° getrocknet fast wasserfrei, verliert den Rest bei 150° . FIELD. — Enthält nach 5) dargestellt und bei 130° getrocknet noch 3.44 bis 4.26 % Wasser. SALKOWSKI. — Nach 7) große, farblose Lamellen. LEFÈVRE; auf dem Gebläse unschmelzbar. SCHAIRER. — Zieht CO_2 aus der Luft an. GRAHAM. — Lösl. in 1818 T. kalten W., in 519 T. 5 % Lsg. von NH_4Cl , in 33300 T. NH_3 -haltigem W. (10 % Ammoniakflüssigkeit, D. 0.88, enthaltend). FIELD. — Ll. in kalter HCl , HNO_3 , auch in Essigsäure und Weinsäure. ANTHON.

	Ber. von LEFÈVRE.	LAUGIER. Geglüht.	BERZELIUS. Geglüht.	GRAHAM. Geglüht.	LEFÈVRE. Nach 7).	SALKOWSKI. Nach 5). geglüht.
3BaO	66.57	65.7	66.56	67.94	66.45	66.27
As_2O_5	33.43	34.3	33.44	32.06	33.30	
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	100.00	100.0	100.00	100.00	99.75	

b) $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (*Dibaryumarsenat*). — 1. Man fällt BaCl_2 in wss. Lsg. durch Na_2HAsO_4 ; der durch die ersten Tropfen entstehende Nd. löst sich wieder auf, und erst bei weiterem Zusatz entsteht ein schwerer kristallinischer Nd. BERZELIUS. Fügt man umgekehrt BaCl_2 zu Na_2HAsO_4 , so erhält man nach BERZELIUS und MITSCHERLICH eine Mischung von a) und b); nach SALKOWSKI entsteht sowohl bei Ueberschuß von BaCl_2 als von Na_2HAsO_4 das Dibaryumarsenat. — Der Uebergang des zuerst gallertartigen Nd. in die kristallinische Form ist mit Wärmeentwicklung verbunden: Na_2HAsO_4 (1 Mol. = 6 Liter) + BaCl_2 (1 Mol. = 2 Liter) bei 10.9° : gallertartiger Niederschlag (1 Min.) — 0.1 Kal. Kristallisation (3 Min.) + 0.6 Kal. JOLY (*Compt. rend.* 103, (1886) 1197). — 2. Man fällt ein Ba-Salz durch eine H_2AsO_4 neutralisierte Lsg. von Na_2HAsO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. — 3. Durch tropfenweisen Zusatz einer Lsg. von F

		SCHIEFER. Nach 1) aus Essigsäure kristallisiert.	MAUMENÉ. Nach 1).	HÖRMANN. Nach 5) über Schwefelsäure getrocknet.	SALKOWSKI. Bei Ueberschuß von Na_2HAsO_4 .	BaCl_2 .
2BaO	51.90	51.76	51.43	51.68		
As_2O_5	38.97	38.77				
H_2O	8.06	9.47 (Diff.)	9.11	8.21	3.08	3.56
$2\text{H}_2\text{O}$	6.08				5.96	5.58
$\text{BaHAs}_2\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00				

c) $\text{BaH}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (*Monobaryumarsenat*). — 1. Man fügt zu einer wss. Lsg. von H_2AsO_4 so lange Barytwasser, bis ein Nd. entstehen will. BERZELIUS. — 2. Man löst b) in wss. H_2AsO_4 und läßt kristallisieren. — 3. Man behandelt BaCO_3 mit überschüssiger Arsensäure. HÖRMANN. — Monokline Kristalle. $a:b:c = 1.160:1:0.625$; $\beta = 108^\circ 34'$. Beobachtete Formen: p {110}, q {011}, b {010}. (110):(110) = $95^\circ 24'$; (010):(011) = 58° ; (110):(011) = 55° . Zwillinge nach a. Wegen der Unvollkommenheit der Kristalle sind die Messungen nur angenähert. SCHABUS (*Rammelsberg, Hdbch.* 1881, I, 537). — Verliert ein Mol. W. bei 120 bis 140°, das andere bei 180 bis 230° und geht beim Glühen in Metaarsenat über. MITSCHERLICH. — In wenig W. schwer lösl., wird durch viel W. in b) und H_2AsO_4 gespalten. Ll. in HCl, weniger leicht in Essigsäure. HÖRMANN.

	Geglüht.	MITSCHERLICH.	HÖRMANN.
BaO	152.9	39.97	40.18
As_2O_5	229.6	60.03	59.87
BaAs_2O_6	382.5	100.00	100.00

III. Ammoniumbaryumarsenat. $(\text{NH}_4)\text{BaAsO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. — Durch Fällen der Lsg. eines Baryumarsenats in verd. HCl mit NH_3 . LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 13). — SALKOWSKI beobachtete hierbei die Entstehung von $\text{Ba}_2(\text{AsO}_4)_2$ (III, 2, 552). — Weißes kristallinisches Pulver. — Enthält bei 100° noch $\frac{1}{4}$ Mol. W. und löst sich dann bei etwa zehntägiger Berührung in 1391 T. W., in 18832 T. einer Mischung von 1 T. Ammoniaklsg. und 3 T. W., in 227 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 10 T. W., in 2169 T. einer Lsg. von 1 T. NH_4Cl in 10 T. NH_3 -Lsg. und 60 T. Wasser. — Ll. in verd. HNO_3 und HCl. LEFÈVRE.

Durch Zusatz von NH_3 zu einer mit Arsensäure versetzten $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. erhielt BAUMANN (*Arch. Pharm.* 36, (1844) 299) ein Salz mit 38% As_2O_5 , 32% BaO und 30% $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; diese Werte entsprechen jedoch keiner einfachen Formel.

	LEFÈVRE. Bei 100° getrocknet.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.58
2BaO	50.49
As_2O_5	37.95
H_2O	2.98
$(\text{NH}_4)\text{BaAsO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	100.00

IV. Baryum, Arsen und Schwefel. A. *Baryumsulfarsenit*. a) $\text{Ba}_2(\text{AsS}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (*Baryumorthosulfarsenit*). — 1. Man kocht eine Lsg. von $\text{Ba}(\text{SH})_2$ mit As_2S_3 , fügt die doppelte Menge $\text{Ba}(\text{S})$ dunstet im Vakuum. Zuerst scheidet sich b, a, 1) desselben durch Filtration A, a) in Kristallen. 14, (1876) 50). — 2. Man fällt die wss. Lsg. von b) c) das Salz in Schuppen abscheidet. BERZELIUS. — mit überschüssigem BaS in Wasser. BERZELIUS. — liche, gegen die Enden schwertförmig zugespitzte, flache Prismen, die an der Luft rasch braun werden. W.; erhitzt man es damit, so wird es blutrot und scheidet sich aus der wss. Lsg. in feinen, weißen Schuppen ab on BaSO_4 beigemengt sind. BERZELIUS.

LEFÈVRE. — Wird durch heftiges Glühen zersetzt. Es verflüchtigen sich O und As_2O_3 und der Rückstand besteht schließlich aus CaO mit Spuren von As. LEFÈVRE. — Beim Erhitzen im H-Strom bis zur Rotglut geht As fort und CaO bleibt zurück. LEFÈVRE. — Wl. in W., ll. in HNO_3 und HCl, PFAFF (*Schw.* 45, (1825) 100), wl. in Essigsäure, SCHIEFER. Durch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ entsteht CaC_2O_4 . LAUGIER. Mit NH_4Cl -Lsg. entsteht in der Kälte $(\text{NH}_4)_2\text{CaAsO}_4$ (vgl. unter III), in der Wärme löst sich das CaHAsO_4 unter Entw. von NH_3 . WACH.

	Ber. von LEFÈVRE.	LAUGIER.	Nach 2); nach 4); nach 7).	SALKOWSKI. nach 4); nach 6).	HÖRMANN. Nach 6).	LEFÈVRE. Nach 8).
Geglüht	67.24	67.5	65.85	64.61	66.02	67.46
As_2O_3	32.76	32.5	33.89	32.69	32.50	32.50
2CaO					32.52	32.50
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	100.00	100.00	99.74	97.30	98.52	99.96

	Berechnet DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN. Nach 10).	SALKOWSKI. Nach 4).	HÖRMANN. Nach 6).	DEBRAY. Nach 5) bei 70°.
CaO	28.28	28.39		28.50	28.00
As_2O_3	58.07				
H_2O	13.65	13.71	13.63		13.40

$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

SALKOWSKI fand in dem nach 2) dargestellten Präparat 4.45% Konstitutionswasser, 9.38% Kristallwasser (berechn. 4.54 u. 9.03%). TURNER'S Analyse des Heidingerits (*Pogg.* 5, (1825) 188) ergab 28.81% CaO, 56.87% As_2O_3 und 14.32% H_2O .

Pharmakolith		KLAPROTH. (<i>Pogg.</i> 62, (1844) 150.)	RAMMELSBERG. Nach 3).	DUFET. Nach 3).
2CaO	25.92	25.00	25.02	26.63
As_2O_3	53.26	50.54	51.58	52.65
$5\text{H}_2\text{O}$	20.82	24.46	23.40	20.94
$\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00	100.00	100.22

DE SCHULTEN'S künstlicher Pharmakolith verlor beim Entwässern 20.59 H_2O , ber. für 2 Mol. 20.83.

d) $\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (*Monocalciumarsenat*). — 1. Man behandelt CaCO_3 mit überschüssiger wss. Arsensäure. HÖRMANN. — 2. Die Lsg. von b) und c) in wss. Arsensäure liefert beim Abdampfen kleine Kristalle. — 3. Man dampft CaCO_3 und As_2O_3 in berechneten Mengen oder das letztere im Ueberschuß mit HNO_3 ab, glüht den Rückstand heftig und behandelt ihn mit HCl, wobei das Metaarsenat zurückbleibt. BLOXAM (*Chem. N.* 54, (1886) 194). — Nach 1) farblose, dünne Blättchen, verliert bei 180° sein Kristallwasser und geht bei 360° in Metaarsenit über; in W. wl.; wird durch viel h. W. in b) und Arsensäure zerlegt. HÖRMANN. — Das nach 3) erhaltene Metaarsenat ist ein körniges Pulver, u. Mk. zu Gruppen vereinigte Prismen; unl. in HCl. BLOXAM.

Geglüht.		HÖRMANN.	BLOXAM. Nach 3).
CaO	19.58	19.41	19.50
As_2O_3	80.42		81.86
$\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$	100.00		101.36

Für die über H_2SO_4 getrocknete Verb. fand HÖRMANN bei 180° einen Verlust von 5.37% W. (ber. für 1 Mol. 5.29) und 11.50% Ca (ber. für $\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 11.76% Ca).

III. Ammoniumcalciumarsenat. $(\text{NH}_4)_2\text{CaAsO}_4$ mit H_2O . a) *Bildung*. — 1. Eine Mischung verdünnter Lsgg. eines Alkaliarsenats und eines NH_4 -Salzes gibt mit Kalkwasser zunächst keinen Nd., allmählich aber scheidet sich das Doppelsalz in Nadeln aus. Sind die Lsgg. konz., so fällt das Salz auf Zus. von Kalkwasser sogleich aus. — 2. Fügt man Kalkwasser zu Arsensäure bis zur starken Trübung und setzt hierauf ein NH_4 -Salz zu, so tritt zunächst Klärung ein und hierauf Ausscheidung des Salzes in Kristallen. Ebenso gehen CaHAsO_4 und $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ in Berührung mit NH_4Cl -Lsg.

7, (1882) 257). — Enthält nach GRAHAM, KINKELIN 7 Mol. W., nach KOTSCHUBY (*J. prakt. Chem.* 49, (1850) 182) 6.5 Mol. — Das aus einer Lsg. des Glührückstandes von $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$ in Essigsäure auskristallisierte Salz enthält nach SCHIEFER (*Z. ges. Naturw.* 23, 363; *J. B.* 1864, 237) 5 Mol. W.; KINKELIN erhielt auch aus Essigsäure die Verb. mit 7 Mol. — Nach 3) mikroskopische, wahrscheinlich monokline Prismen, nur 0.5 Mol. Kristallwasser enthaltend. D^{15} . 3.155. DE SCHULTEN. — Das Salz mit 7 Mol. H_2O ist luftbeständig. Verliert über H_2SO_4 4.5 Mol. Wasser, REISCHAUER (*N. Rep. Pharm.* 14, 65), 5.5 Mol., KINKELIN. Bei 100° verflüchtigen sich 6 Mol. Wasser, GRAHAM; 5 Mol., KINKELIN; bei 200° 6 Mol., KINKELIN; beim Glühen entsteht $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — Wird durch viel W. in a) und lösliches saures Salz zerlegt. KINKELIN. — Aus b), GRAHAM, oder aus $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$ entsteht durch vorsichtiges Glühen, ev. im O-Strom, $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, sog. Magnesiumpyroarsenat. WITTSTEIN (*Z. anal. Chem.* 2, (1863) 19), LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, (1846) 501), FRESSENIUS (*J. prakt. Chem.* 56, (1852) 33). (Vgl. unter III.) — Weißes Pulver. D^{16} . 3.371. CLARKE. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Wird durch starkes Glühen in Säuren unl. GRAHAM.

Römerit von BIEBER.
DELFFS (*Jahrb. Miner.*

DE SCHULTEN.

	1861, 334).	KINKELIN.		Nach 2)
2MgO	13.89	14.22	2MgO	23.12
As ₂ O ₅	39.62	40.16	As ₂ O ₅	23.26
15H ₂ O	46.49	45.62	2H ₂ O	66.47
		46.65		65.81
MgHAsO ₄ ·7H ₂ O	100.00	100.00	MgHAsO ₄ ·H ₂ O	10.41
				10.50
SCHIEFER fand 16.33% MgO, 44.71% As ₂ O ₅ , 35.22% Kristallwasser und 3.74% Konstitutionswasser (letzteres aus der Differenz) und berechnet daraus das Molekularverhältnis MgO : As ₂ O ₅ : H ₂ O : aq = 0.802 : 0.389 : 0.415 : 3.914, was für MgHAsO ₄ ·10H ₂ O stimmen würde.				

c) $\text{MgH}_4(\text{AsO}_4)_2$. (*Monomagnesiumarsenat*). — Gummiartig, in W. lösl. GMELIN. — SCHIEFER (*Z. ges. Naturw.* 23, 363; *J. B.* 1864, 237) erhielt aus einer Lsg. von MgO in H_3AsO_4 sehr zerfließliche Kristalle, denen er vermuthungsweise diese Zus. zuschreibt.

III. Ammoniummagnesiumarsenat. $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Die Neutralisationswärmen von H_3AsO_4 mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und NH_3 betragen: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 = 26.50$ Kal., und $\text{MgHAsO}_4 + \text{NH}_3 = 11.44$ Kal. BLAREZ (*Compt. rend.* 103, (1886) 1134). —

a) Bildung. — 1. Man fügt zu der Lsg. eines Mg-Salzes so lange $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, als ein Nd. entsteht. WACH (*Schw.* 59, (1830) 288). — 2. Man fällt eine ammoniakalische Arsenatlsg. mit einer NH_4Cl -haltigen Mg-Salzlsg., LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, (1846) 501). Ist der Ueberschuß an MgSO_4 nicht zu groß, so enthält das niederfallende Salz nur sehr wenig H_2SO_4 (als basisches Magnesiumsulfat?). PULLER (*Z. anal. Chem.* 10 (1871) 68). Enthält die Arsen-säurelsg. H_2SO_4 , so wird gleichzeitig ein basisches Magnesiumsulfat — meist vom Verhältnis $\text{MgO} : \text{SO}_3 = 5 : 3$ — mit niedergerissen; seine Menge wächst mit der Zunahme der H_2SO_4 -Menge. FRIEDHEIM u. MICHAELIS (*Z. anal. Chem.* 34, (1895) 533). Konz. Lsg. von NH_4Cl beeinträchtigt die Fällung; diese wird jedoch auch dann vollkommen durch einen kleinen Ueberschuß des Mg-Salzes. PULLER. WOOD (*Z. anal. Chem.* 14, (1875) 356) fällt mit einer Lsg. von MgCl_2 in 85%igem Alkohol. FRIEDHEIM und MICHAELIS fügen zu der Fällungsflüssigkeit $\frac{1}{8}$ ihres Volumens A. und waschen mit alkoholhaltiger NH_3 -Flüssigkeit aus. Meßbare Kristalle erhält man durch Vermischen einer Lsg. von 20 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 6 g H_3AsO_4 , D. 1.350, in 80 ccm W. mit einer solchen von 16 g $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 120 ccm W. und 24 stündiges Stehen. WITTEN

Bull. soc. franc. min. 26, (1903) 96).

β) Eigenschaften. — Weißes Pulver, u. Mk. Kristall-Phosphats. STRENG (*Berichte der Oberhess. Ges. f.*

FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 3, (1864) 206) ließ das frisch gefällte, noch feuchte Salz mit den Lösungsflüssigkeiten 14 Tage lang bei 15° in Berührung, PULLER (*Z. anal. Chem.* 10, (1872) 53) 8 Tage lang bei etwa 15°. — Nach FIELD (*Chem. Soc. Quart. J.* 11, 6; *J. B.* 1858, 176) löst sich, bei 48-stündiger Berührung in der Kälte, 1 T. $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in 7143 T. W., in 1052 T. 5% iger NH_4Cl -Lsg., in 14286 T. 3.5% igem NH_3 . — Geht bei längerer Digestion mit W. in $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ (III, 2, 577) über, KINKELIN, zerfällt dabei teilweise nach: $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$. FRIEDHEIM u. MICHAELIS. — Ll. in Säuren. — Beim Erhitzen im H-Strom, ROSE (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 417), mit Schwefel, ROSE, PULLER, mit NH_4Cl , ROSE, verflüchtigt sich As, aber es gelingt auf diese Weise nicht, das MgO vollständig vom As zu befreien; man erreicht dies durch Erhitzen mit NH_4HSO_4 , ROSE, PULLER, sowie mit einem Alkalioxalat, ZENGER (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 394).

	WACH.	PULLER.
2NH_3	5.89	5.88
2MgO	18.94	18.93
As_2O_5	39.75	39.45
$13\text{H}_2\text{O}$	40.42	40.74
$(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00

Bei im Wasserbade, sowie bei 100 bis 102° getrocknetem Salz fand PULLER 21.17 und 21.16 MgO ; ber. für $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 21.18.

IV. Magnesium, Arsen und Schwefel. A. *Magnesiumsulfarsenite*.

a) $\text{Mg}_2(\text{AsS}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. (*Magnesiumorthosulfarsenit*). — Man fügt zu einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $\text{Mg}(\text{SH})_2$ die doppelte Menge des letzteren, worauf sich a) als gelber, kristallinischer Nd. ausscheidet. — Wl. in k. und h. Wasser; wird von HCl vollkommen zerlegt. NILSON (*J. prakt. Chem.* 14, (1876) 60). — Soll nach DE CLERMONT und FROMMEL (*Compt. rend.* 87, (1878) 330) auch bei der Einw. von MgO auf As_2S_3 entstehen und wasserlös. sein, was die Wirkung des MgO bei Arsenikvergiftungen paralysieren würde. (Vgl. III, 2, 575.)

		NILSON.	Ueber H_2SO_4 getr.
MgS	168	29.17	29.94
As_2S_3	246	42.70	42.07
H_2O	162	28.13	27.99
$\text{Mg}_2(\text{AsS}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	576	100.00	100.00

b) $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. (*Magnesiumpyrosulfarsenit*). — Scheidet sich aus einer Lsg., die auf 1 Molekül As_2S_3 1 Mol. $\text{Mg}(\text{SH})_2$ enthält, beim Verdunsten im Vakuum unter Entw. von H_2S als gelber, kristallinischer Nd. aus. — Schwer lösl. in k. und w. Wasser; wird durch HCl völlig zerlegt. NILSON.

		NILSON.	Ueber H_2SO_4 getr.
MgS	112	22.31	22.31
As_2S_3	246	49.00	50.20
H_2O	144	28.69	27.49
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	502	100.00	100.00

c) $\text{Mg}(\text{AsS}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (*Magnesiummetasulfarsenit*). — Beim Abdampfen einer mit As_2S_3 gesättigten Lsg. von $\text{Mg}(\text{SH})_2$ im Vakuum bleibt eine braune, luftbeständige M. von c) zurück, die von HCl vollständig zersetzt wird. NILSON. Beim Abdampfen der wss. Lsg. an der Luft und beim Abkühlen der konz. Lsg. auf -5° geht das Sulfarsenit in As und Sulfarsenat über. BERZELIUS.

		NILSON.	Ueber H_2SO_4 getr.
Mg	56	14.28	15.22
As_2S_3	246	62.76	62.11 62.95
H_2O	90	22.96	22.67
$\text{Mg}(\text{AsS}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	392	100.00	100.00

B. *Magnesiumsulfarsenate*. a) $\text{Mg}_2(\text{AsS}_4)_2$. (*Magnesiumorthosulfarsenat*). — Man fügt zu der Lsg. von b) so lange $\text{Mg}(\text{SH})_2$ zu, bis sich ein Niederschlag entwickelt, und verdampft die Flüssigkeit im Vakuum oder kühlt sie, w

C. *Berylliumsulfarsenit* und *Berylliumsulfarsenat* verhalten sich wie die analogen Yttriumverbindungen (Bd. V). BERZELIUS.

D. $\text{BeJ}_3, 3\text{As}_2\text{O}_3, 8\text{H}_2\text{O}$. *Berylliumjodid-Arsentrioxyd*. — Aus einer h. Lsg. von As_2O_3 in BeJ_3 beim Erkalten. Weiß, pulverförmig, undeutlich kristallinisch. Wird durch W. zers. GRUHL (*Dissert. München* 1897).

		GRUHL.
Be	0.91	0.98
J	25.35	27.37
As_2O_3	59.34	59.47
H_2O	14.40	12.18 (Diff.)
$\text{BeJ}_3, 3\text{As}_2\text{O}_3, 8\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00

Arsen und Aluminium.

A. *Aluminiumarsenid*. — Ein Gemenge der gepulverten Elemente bildet in der Glühhitze unter schwacher Feuererscheinung ein dunkelgraues Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt und in k. W. langsam, in heißem rasch AsH_3 entwickelt. WÖHLER (*Pogg.* 11, (1827) 161). — Geschmolzenes Al nimmt kein As auf. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 206).

B. *Aluminiumarsenit*. AlAsO_3 . — Wird durch $\text{K}_2\text{As}_4\text{O}_7$ (s. III, 2, 515) aus einer kalt gesättigten Lsg. von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ als gallertartiger Nd. gefällt: $\text{K}_2\text{As}_4\text{O}_7 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlAsO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$. — Zersetzt sich beim Glühen unter Verflüchtigung von As_2O_3 ; etwas lösl. in sd. Wasser; ll. in SS. und in NaOH. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1029). Bringt man eine Lsg. von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit Baryumarsenit zusammen, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats bei mäßiger Wärme, zuletzt über H_2SO_4 , ein Aluminiumarsenit in rhombischen Pyramiden; verdampft man dagegen bei 70° bis auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens, so scheidet sich As_2O_3 in Quadratoktaedern aus und ein Aluminiumarsenit bleibt in Lsg. THORBY (*Russ. Z. Pharm.* 10, 331; *J. B.* 1871, 285).

		REICHARD.
Al	17.97	17.92
As	49.86	49.77
O	32.17	32.31
AlAsO_3	100.00	100.00

C. *Aluminiumarsenate*. a) AlAsO_4 . (*Trialuminiumarsenat*). — Man erhitzt eine Lsg. von Na_2AsO_4 mit überschüssigem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ auf 220° im geschlossenen Rohr. — Große, verlängerte Linsen. COLORIANO (*Compt. rend.* 103, (1886) 273).

b) *Dialuminiumarsenat*? — Aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Na_2HAsO_4 . — Weißes, in W. unl., in SS. lösl. Pulver. Beim Kochen der Lsg. in HCl mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ nieder, während das As vollständig gelöst bleibt. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, (1843) 76). Verliert, allein oder mit S gemengt, beim Glühen im H-Strome das As nur unvollständig; der Rückstand ist schwarzgrün und wird durch Glühen wieder weiß. H. ROSE (*Z. anal. Chem.* 1, (1862) 416); nach LEFÈVRE (vgl. bei d)) läßt sich auf diese Weise das As vollständig vertreiben.

c) *Saures Aluminiumarsenat*? — In W. lösl., nicht kristallisierend. BERTHIER.

d) $\text{Al}_4\text{As}_6\text{O}_{21}$. — Durch Zusammenschmelzen von 15.5 bis 15.7 T. KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 mit 1 T. Al_2O_3 bei möglichst niedriger Temp. — Mit mehr Al_2O_3 bilden sich gleichzeitig alkalimetallhaltige Prodd. (siehe unten). — Kleine, farblose, durchsichtige Prismen. Werden von h. W. nur wenig angegriffen; l. in verd. Säuren. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 42).

		LEFÈVRE.
$2\text{Al}_2\text{O}_3$	22.99	23.14
$3\text{As}_2\text{O}_5$	77.01	76.81
$\text{Al}_4\text{As}_6\text{O}_{21}$	100.00	99.95

D. $\text{AlJ}_3, 6\text{As}_2\text{O}_3, 16\text{H}_2\text{O}$. *Alum*
balz (vgl. oben). Weißes, mikrok

sentrioxyd. — Wie das Be-
HL.

Al	1.44	GRUHL.
As ₂ O ₃	63.06	1.27
J	20.20	63.24
H ₂ O	15.30	17.92
		15.87 (Diff.)
AlJ ₃ , 6As ₂ O ₃ , 16H ₂ O	100.00	98.30

Enthielt als Verunreinigung außerdem noch 1.70% Al₂O₃ infolge Hydrolyse von AlJ₃.

E. *Kaliumaluminiumarsenat*. K₃Al₂(AsO₄)₃. — Man löst Al₂O₃ in schmelzendem KH₂AsO₄, welchem 20% KCl zugesetzt sind. — Mehr KCl vermindert die Löslichkeit des Al₂O₃ und hat die B. amorpher Körper zur Folge. — K₂HAsO₄ und K₂AsO₄ liefern, mit Al₂O₃ unter Zusatz von KCl geschmolzen, amorphe Produkte wahrscheinlich derselben Zusammensetzung. — Farblose durchsichtige Lamellen, etwas angeätzt. LEVÈVRE.

		LEVÈVRE.
3K ₂ O	23.94	23.66
2Al ₂ O ₃	17.49	17.81
3As ₂ O ₃	58.57	58.46
K ₃ Al ₂ (AsO ₄) ₃	100.00	99.93

F. *Natriumaluminiumarsenat*. Na₃Al₂(AsO₄)₃. — Man schmilzt NaH₂AsO₄ mit mehr als 8% Al₂O₃ unter Zusatz von etwa 20% NaCl. — Ohne letzteres entsteht gleichzeitig C, d). — Na₂HAsO₄ und Na₂AsO₄ verhalten sich beim Schmelzen mit Al₂O₃ wie die Kaliumarsenate. — Durchsichtige, zerfressene Lamellen. LEVÈVRE.

			LEVÈVRE.
3Na ₂ O	185.85	17.19	
2Al ₂ O ₃	203.92	19.04	19.28
3As ₂ O ₃	688.8	63.77	63.32
Na ₃ Al ₂ (AsO ₄) ₃	1078.6	100.00	

G. *Fluornatriumaluminiumarsenat*. — Der Durangit von Mexiko ist ein solches von der Zus. (AlF)NaAsO₄, worin ein kleiner T. des Al durch Fe und Mn und ein Teil des Na durch Li vertreten ist. Es entspricht dem Amblygonit, (AlF)LiPO₄, ist aber nicht mit ihm isomorph. — Rötlich gelbe, meist matte, zuweilen glänzende Kristalle des monoklinen Systems: a:b:c = 0.7716:1:0.8250; β = 115°13'. Beobachtete Formen: m{110}, a{100}, b{010}, p{111}, q{112}, π{111}, e{021}. (110):(110) = *69°50'; (110):(111) = *44°28'; (111):(111) = *67°50'; (111):(111) = 46°15'; (111):(111) = 80°38'. Spaltbar nach m, Härte 5. DES CLOIZEAUX (*Dana's Syst.* 1892, S. 780). D. 3.95 bis 4.03. DES CLOIZEAUX. — Enthält: 55.10% As₂O₃, 20.38% Al₂O₃, 4.92% Fe₂O₃, 1.43% Mn₂O₃, 11.86% Na₂O, 0.76% Li₂O; das Fl wurde nicht bestimmt. BRUSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 48, 179; eine Analyse von HAWES s. *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 11, 464).

Arsen und Titan.

A. (TiO)₃As₄O₁₁. — Man fügt zu einer möglichst neutralen Lsg. von Titanylsulfat eine solche von K₂As₄O₇ im Ueberschuß: 5TiOSO₄ + K₂As₄O₇ + 4H₂O = (TiO)₃As₄O₁₁ + K₂SO₄ + 4H₂SO₄. Der zuerst schleimig gallertartige Nd. wird allmählich kristallinisch. — Ist getrocknet sandig; nimmt bei starkem Glühen unter Verlust von As₂O₃ eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten bestehen bleibt. — KOH sowie NH₃ greifen kaum an. SS. lösen ohne Zersetzung. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1026).

		REICHARD.
		Bei 140° getrocknet.
Ti	31.01	30.76
As	37.22	37.40
O	31.77	31.84
(TiO) ₃ As ₄ O ₁₁	100.00	100.00

B. *Titanylarsenat*? — H₂AsO₄ fällt aus einer möglichst neutralisierten Titansäurelösung in HCl einen flockigen Nd., der zu einer glänzenden, glasartigen M. eintrocknet. Er löst sich sowohl in überschüssiger Titansäurelsg., als in überschüssiger H₂AsO₄. H. ROSK.

Arsen und Silicium.

A. *Arsensilicid*. AsSi_4 . — As vereinigt sich nicht direkt mit Si; dieses bleibt sowohl beim Glühen mit überschüssigem As, als auch beim Erhitzen im Arsendampf oder AsH_3 arsenfrei zurück. Entsteht gemischt mit As_2H_4 bei der Behandlung von Arsensiliciumzink (IV, 1, 104) mit HCl unter Entw. von AsH_3 . Wird von diesem durch schwaches Glühen im H-Strom, von Zn und ev. Fe durch Kochen mit HNO_3 und von etwas gebildetem SiO_2 mit KOH befreit. — Schwarzgraues, schwach glänzendes Pulver, u. Mk. kleine, kurze Nadeln. Kann ohne Veränderung (Arsenverlust) an der Luft geglüht werden. SS, auch ein Gemenge von HCl und HNO_3 sind ohne Einw. KOH greift beim Kochen langsam an; schmelzende Alkalimetallhydroxyde oder -karbonate oxydieren rasch zu Arsenat und Silikat. Der Körper entsteht nicht beim Zusammenschmelzen von Quarz mit As, Al und Kryolith, dagegen bilden sich Arsensiliciummetalle beim Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle mit überschüssigem Si und As unter Kryolith und NaCl. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 204).

	As	75	36.08	34.01	35.80
68Si		133.2	63.97	65.52	64.10
Fe					0.42
Zn					0.88
	208.2	100.00	99.53	100.20	

Wss. Lsg. von As_2O_3 ist ohne Einw. auf Kieselsäurehydrat. SCHRELE. — Schmelzende Arsensäure vereinigt sich mit Kieselsäure zu einem Glase, welches je nach seinem Kieselsäuregehalt in W. lös. oder unl. ist; nach SCHRELE enthält dieses Glas Aluminiumarsenat.

B. *Arsenitsodalith*, $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), (2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3), 6\text{H}_2\text{O}$. — Man erhitzt 6 g Kaolin, 6.5 g As_2O_3 , 12 g NaOH mit 45 ccm W. 54 Stunden lang bei 207 bis 208°. Man erhält Globulite, 0.02 bis 0.025 mm kleine Kugeln und polygonale Körner von annähernd obiger Zus. THUGUTT (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 88).

	Na_2O	17.43	THUGUTT.
	Al_2O_3	28.68	28.95
	SiO_2	33.74	32.75
	$\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_5$	15.09	16.52
	H_2O	5.06	5.44

$6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), (2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3), 6\text{H}_2\text{O}$ 100.00 99.98

Glas wird durch Zusatz einer größeren Menge As_2O_3 milchig.

C. *Arsenatsodalith*, $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), \text{Na}_2\text{AsO}_4$. α) Mit 10 Mol. H_2O . — Man erhitzt je 5 g Kaolin, NaOH und Na_2AsO_4 mit 15 ccm W. 75 Stunden lang auf 185 bis 195°. — Globulite, 0.002 bis 0.005 mm große Kugeln, und in untergeordneter Menge kleine Nadelchen.

β) Mit 7 Mol. H_2O . — 6 g Kaolin, 8 g As_2O_3 und 12 g NaOH werden mit 45 ccm W. 54 Stunden lang auf 201 bis 208° erhitzt. — Feine, lange Nadelchen. THUGUTT.

	α)	THUGUTT.	β)	THUGUTT.
Na_2O	17.77	17.81	18.25	18.12
Al_2O_3	29.26	28.71	30.03	29.80
SiO_2	34.42	33.59	35.33	35.38
Na_2AsO_4	9.95	10.07	10.21	10.08
H_2O	8.60	8.58	6.18	6.38
In HCl unlösl. Rückstand		0.66		
$6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), \text{Na}_2\text{AsO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.42		
$6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2), \text{Na}_2\text{AsO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$			100.00	99.76

Arsen und Chrom.

Übersicht: I. Arsen, Chrom und Sauerstoff. A. Chromate, S. 587. — II. Arsen, Chrom und Stickstoff. Am

B. Chromi-
S. 587. —

IV.	V.	VI.	Ber. für	VII.	Berechnet
$2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{HAsO}_4$	$3\text{CrO}_3 + \text{KH}_2\text{AsO}_4$	$6\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	das Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$.	Aus der Na-Verb. durch KCl.	für das Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$.
22.47	22.58	21.60	21.96	22.06	21.51
48.44	50.15	45.93	46.96	45.79	45.99
27.00	26.69	29.04	26.86	26.40	26.31
	0.58 (Diff.)	3.43 (Diff.)	4.28	5.75 (Diff.)	6.19
100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Bei V) rührt der zu hohe CrO_3 -Gehalt von der Ggw. des überschüssigen CrO_3 her. VI) kommt der Formel $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ näher unter der Annahme, daß etwas As_2O_3 die Substanz begleitet. FRIEDHEIM.

C. Verbindungen von fraglicher Zusammensetzung. a) Einwirkungsprodukt von einer wässrigen Lösung von As_2O_3 auf K_2CrO_4 . — Fügt man eine wss. Lsg. von As_2O_3 zu einer solchen von K_2CrO_4 , so wird die Lsg. schön grün und erstarrt nach wenigen Minuten zu einer grasgrünen Gallerte, welche, bei 100° getrocknet, sich zu einem grünen Pulver zerreiben läßt. Ll. in SS., das wasserfreie Prod. ist darin swl. Enthält (bei 100° getrocknet) 19.70% K_2O , 28.20% Cr_2O_3 , 39.60% As_2O_5 , 12.50% H_2O , welche Werte vielleicht der Zus. $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. SCHWEIZER (J. prakt. Chem. 39, (1846) 267). — Nach TARUGI (Gass. chim. ital. 27, (1897) 166) enthält das Prod. nur 10 Mol. H_2O , verliert bei 60° die Hälfte, bei 120° die Gesamtmenge des W. (gef. 9.35% resp. 18.89%; ber. 8.94% resp. 17.88%), ist dunkelgrün, wl. in verd. HCl , leichter in konz., sl. in HNO_3 und Chlorwasser und verliert beim Kochen mit KOH H_2AsO_4 um in b) überzugehen. — Konstitutionsformeln (mit 6-, 4-, 3- und 2-wertigem Cr für diese und die folgenden Verb. bei TARUGI (C.-B. 1897, II, 724; J. B. 1897, 1886).

b) $\text{K}_4\text{Cr}_2\text{As}_5\text{O}_{16} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. — Entsteht durch Kochen von a) mit KOH . Dunkles Pulver, das beim Trocknen hellgrün wird. — Löst sich in mäßig konz. Mineralsäuren; geht bei langem Kochen mit Kaliumarsenit und As_2O_3 in c) über. TARUGI.

	Berechnet.	<small>TARUGI.</small> Gefunden.
K	16.70	16.64
Cr	16.83	16.61
As	16.06	15.65
H_2O	23.12	24.24

c) $\text{K}_7\text{Cr}_3\text{As}_5\text{O}_{22} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Man kocht b) längere Zeit mit Kaliumarsenit, welches mit As_2O_3 sauer gemacht ist. — Flockiger, ziemlich voluminöser, gelbgrüner Nd., lösl. in verd. warmen Säuren. Liefert beim Kochen mit KOH d). TARUGI.

	Berechnet.	<small>TARUGI.</small> Gefunden.
K	12.27	12.04
Cr	9.98	9.54
As	23.59	23.51
H_2O	27.18	27.38

d) $\text{K}_4\text{H}_2\text{Cr}_3\text{As}_5\text{O}_{16}$. — Man kocht c) mit KOH , wobei es sich in einen hellgelben Nd., welcher dunkelgrün wird, umwandelt. Nach dem Filtrieren so lange mit KOH auszuwaschen, bis das mit HCl angesäuerte Filtrat mit Thioessigsäure keinen gelben Nd. mehr gibt. TARUGI.

	Berechnet.	<small>TARUGI.</small> Gefunden.
K	21.51	21.01
Cr	20.68	19.55
As	21.67	20.91
H_2O	7.44	7.20

ζ) $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 18$. — Es existiert sowohl die freie Säure, das Analogon der sog. Luteophosphorwolframsäure, als basishaltige Verbb., vgl. unter B, b).

η) $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 21$. — Spaltet man das NH_4 -Salz 3 : 1 : 24 mit Ammoniumkarbonat, wie bei dem Ba-Salz 7 : 1 : 22 beschrieben, und versetzt die Lsg. des so erhaltenen NH_4 -Salzes 7 : 1 : 22 mit verd. HCl bis zur deutlich sauren Rk., so erhält man nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit NH_4Cl einen weißen, kristallinischen, in W. ll. Nd., der wahrscheinlich das NH_4 -Salz der Säure 3 : 1 : 21 ist, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit aber nicht näher untersucht werden konnte. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 290).

θ) $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 22$. — Spaltet man das NH_4 -Salz 3 : 1 : 24 mit Ammoniumkarbonat, so erhält man nach Zusatz von BaCl_2 ein Ba-Salz der Reihe 7 : 1 : 22, aus welchem durch doppelte Umsetzung mit Sulfaten auch andere (nicht untersuchte) Metallsalze dargestellt werden können. Dieselben werden durch Zusatz von Säure zersetzt, wahrscheinlich unter B. einer Salzreihe 3 : 1 : 21 (η). KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 288).

ι) $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 24$. — Das NH_4 -Salz, $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3$, aq., erhält man durch Ansäuern einer Mischung von 1 Mol. H_2AsO_4 und 12 oder mehr Mol. Na_2WO_4 mit HCl und Versetzen der gelben, klaren Lsg. mit NH_4Cl ; beim Erhitzen scheidet sich das Salz als weißer Nd. aus. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 420). — Es löst sich beim Erwärmen mit Königswasser auf dem Wasserbade teilweise, aber niemals ganz auf; die filtrierte Lsg. enthält jedenfalls die freie Säure, da sie mit NH_4Cl das Ammoniumsalz regeneriert, beim Eindampfen zers. sie sich aber unter Abscheidung von hydratischem WO_3 vollkommen. — Man kennt nur das NH_4 -Salz; die Darst. des Ba-, K- und Na-Salzes gelang nicht. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 287).

c) *Arsensoarsenwolframate*. — Ihre allgemeine Formel ist $m\text{R}_2\text{O}, n\text{As}_2\text{O}_5, o\text{As}_2\text{O}_3, p\text{WO}_3$. — Die K-Verbb. bilden sich bei Zusatz von KH_2AsO_4 zu einer filtrierten Lsg. von Natriumarsenosowolframat und KBr. — Weißes kristallinisches Pulver, schwer lösl. in Wasser. BaCl_2 gibt in der Lsg. einen flockig-kristallinischen Nd., ebenso AgNO_3 . HgNO_3 gibt beim Kochen einen hellgelben, kristallinischen Nd. GIBBS (*Am. Chem. J.* 7, (1885) 336).

B. *Arsenwolframsäuren*. a) $\text{As}_2\text{O}_5, 9\text{WO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$. — Bildet sich durch Zers. von BaWO_4 , das in einer Arsensäurelsg. ($\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 2 : 9$) suspendiert ist, mit H_2SO_4 und Verdampfen im Vakuum. Goldgelbe, sechsseitige, gestreckte Täfelchen. — Verwittert nicht über H_2SO_4 ; verliert alles W. beim Erhitzen bis zur schwachen Rotglut und ist dann weder in W. noch in NH_3 lösl. — Nimmt an der Luft infolge von Reduktion eine grünliche Farbe an. — Die wasserhaltige Säure löst sich leicht und ohne Zers. in Wasser; D.¹⁶ der gesättigten wss. Lsg.: 3.279. — NH_3 bewirkt eine schleimige Fällung; eine ammoniakalische Lsg. erhält man aber durch tropfenweisen Zusatz von NH_3 zur beinahe zum Sieden erhitzten wss. Lsg. — Wird durch H_2S und KJ in saurer Lsg. nicht reduziert; ebenso wenig wird das As_2O_5 beim Erhitzen im HCl -Strom in AsCl_3 verwandelt. — Aus der ammoniakalischen Lsg. fallen Mg-Salze $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$. — Sich von dieser „Säure“ ableitende „Salze“ sind nicht bekannt. Beim Versetzen der wss. Lsg. der Säure mit Alkalinitraten entstehen Arsenwolframate, in denen aber As_2O_5 und WO_3 in anderem Verhältnis als in der Säure vorkommen: beim K, NH₃ u. ver- $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 18$, beim *zug.-Diss., Freiburg 1884;*

sind schwer lösl. in HNO₃, in NH₄NO₃-Lsg. und in MoO₃-Lsg. — Sie lösen sich leicht in NH₃, warmer H₂SO₄ und in h. Lsg. von H₂AsO₄. W. zersetzt sie namentlich beim Kochen. PUFÄHL. — Bei Versuchen, die basisfreie Verb. dieser Reihe darzustellen, wurde stets nur die B. der roten Säure b, β) (S. 605) beobachtet und ebensowenig konnte ein Na-, Li-, Ca-Salz erhalten werden. Auch gelang es nicht, eine Säure mit As₂O₅ : MoO₃ = 1 : 12 darzustellen. PUFÄHL. —

Bei der späteren Aufführung der einzelnen Verbb. werden auch einige Körper erwähnt werden, die unter die obigen Reihen nicht aufgenommen worden sind, da ihre Einheitlichkeit noch nicht festgestellt ist. — Am genauesten untersucht sind die Verbindungen der Alkalimetalle; von den Reihen As₂O₅ : MoO₃ = 1 : 6 und As₂O₅ : MoO₃ = 1 : 18 sind auch solche anderer Metalle dargestellt. — Die vorstehend und später gegebenen Konstitutionsformeln wurden zuerst von SPRENGER (*J. prakt. Chem.* 22, 1880) 418), dann von KEHRMANN (*Ber.* 20, (1887) 1811) für diese Klasse von Verbindungen vorgeschlagen; später sind sie von FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 362) systematisch durchgeführt und bewiesen worden.

b) *Arsenmolybdänsäuren.* a) As₂O₅, 6MoO₃ mit 10 bzw. 18 Mol. H₂O. — Zuerst von SEYBERTH dargestellt. (Vgl. III, 2, 600.) — I. *Bildung.* — 1. Aus H₂AsO₄ und MoO₃ und zwar glatt, wenn auf 1 Mol. der ersteren 3 Mol. der letzteren kommen; sättigt man eine Lsg. von H₂AsO₄ mit MoO₃, so werden im äußersten Falle 9 Mol. der letzteren aufgenommen, und aus der Flüssigkeit scheidet sich zuerst die farblose Säure b, α) und dann die rote Säure b, β) aus; löst man nur 2 Mol. MoO₃, so findet man in der eingedampften zähen Flüssigkeit einzelne Kristalle der farblosen Säure b, α); eine Lsg. von 1 Mol. MoO₃ in 1 Mol. H₂AsO₄ liefert beim Abdampfen nur einen zähen Sirup. FRIEDHEIM u. MACH. — Zers. man ein Gemenge von Baryummolybdat und H₂AsO₄ in berechneten Mengen mit H₂SO₄ und verdunstet die Flüssigkeit, so erhält man ebenfalls die Säure. PUFÄHL. — 2. Durch Einw. von Königswasser auf das Ammoniumsalz 1 : 1 : 6 (II, B, d), S. 609). SEYBERTH. — Aus dem gelben Ammoniumarsenmolybdat 3 : 1 : 24 (II, B, m), S. 611) ebenfalls durch Behandeln mit Königswasser; hierbei kristallisiert auch die Säure b, β) aus. DEBRAY. — II. *Darstellung.* — Nach 1). Das zur Darst. aller dieser Körper zu benutzende MoO₃ soll bei möglichst niedriger Temp. — etwa 340° — aus dem NH₄-Salz bereitet sein, da durch stärkeres Erhitzen das MoO₃ teilweise kristallinisch wird und sich dann viel schwerer oder nur unvollständig löst. FRIEDHEIM. — Werden die Lsgg. während des Abdampfens infolge einer durch Staub bewirkten Reduktion der Molybdänsäure grün, so fügt man einige Tropfen rauchender HNO₃ oder einige ccm H₂O₂ hinzu. PUFÄHL, FRIEDHEIM.

III. *Hydrate.* 1. *Mit 10 Mol. H₂O.* — Man löst 2) in heißer HNO₃, D. 1.4, bis zur Sättigung und läßt langsam erkalten. PUFÄHL. — Lange, sehr dünne, vierseitige, farblose, stark lichtbrechende Säulchen, welche an der Luft sofort trübe werden; wahrscheinlich monokline Kombination von {110} und {111}. SCHEIBE. — Geht beim Umkristallisieren aus W. in 2) über; unter HNO₃ entstehen die rhomboedrischen Kristalle von 2). — Das Verhalten der Säure in wss. Lsg. ist nicht von dem der Säure 2) verschieden. PUFÄHL.

2. *Mit 18 Mol. H₂O.* — Diesen Wassergehalt besitzt die Säure, wenn sie aus W. oder aus nicht zu konz. HNO₃ kristallisiert. PUFÄHL, FRIEDHEIM. Die aus wss. Lsg. ausgeschiedene bildet große, farblose, glasglänzende, weiche, zerbrechliche Kristallschuppen; die aus HNO₃, D. 1.2, erhaltene bildet 2 bis 3 mm lange Kristalle. Trigonal. a : c = 1 : 0.8535. — Beobachtete ρ vorherrschend, c {0001}, s {2201}, m {1120}. (0001) : (1011) = 44°35'; (0001)

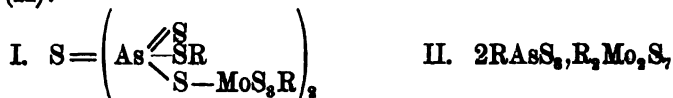
(111) = (1101) = 74°53'. *Z. Kryst.* 21, (1893) 307. SCHEIBE (*Zeitschr. f.*

89, 62, 481). Die Kristalle werden an der Luft rasch

n) Verschiedene, nicht genauer untersuchte Ammoniumarsenmolybdate. — Ein Körper $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5, 26\text{MoO}_3, 47\text{H}_2\text{O}$ bildet sich aus dem bei der Einw. von 3 Mol. $8(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ auf 14 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ zuerst entstandenen Nd. f) bei längerem Aufenthalt in der Mutterlauge. Weißes, amorphes Pulver. — $9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$ ist das Produkt der Einw. von H_2AsO_4 auf $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$. Weißes amorphes Pulver. — $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ bildet sich bei der Einw. von 1 Mol. NH_3 auf 1 Mol. des NH_4 -Salzes 1:1:6. Weißes, mikrokristallinisches Pulver. FRIEDHEIM und MESCHOTER.

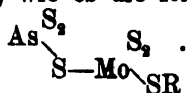
III. Arsen, Molybdän und Schwefel. A. Allgemeines. — Abgesehen von der unter B) angeführten, nicht näher charakterisierten Verb., sind Arsen, Molybdän und Schwefel enthaltende Körper als sog. „geschwefelte Arsenmolybdate“ von WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 48) beschrieben worden. — Dieselben entstehen aus MoS_2 und Sulfarsenaten oder aus As_2S_5 und Sulfo-molybdaten, ferner aus MoS_2 und Sulfoxyarsenaten sowie aus As_2S_5 und Sulfoxymolybdaten. — Es lassen sich nach WEINLAND u. SOMMER die folgenden Gruppen unterscheiden:

1. Völlig geschwefelte Salse. a) Verbindung von der allgemeinen Formel $2\text{R}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5, 2\text{MoS}_2, x\text{H}_2\text{O}$. — Bekannt sind das K-Salz (vgl. S. 616), das Na-Salz (vgl. S. 620), das Ammoniumsalz (vgl. unten bei C)), ferner die Verb. $2\text{BaS}, \text{As}_2\text{S}_5, 2\text{MoS}_2, 14\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 622). — Diese Körper werden als „Pyrosulfarsensulfomolybdate“ betrachtet und sind entweder komplex (Konstitutionsformel I) oder Doppelsalze von Metasulfarsenat und Pyrosulfomolybdat (II):



Formel I) ist wahrscheinlicher, da die Verbb. durch Einw. von Salicylsäure glatt in die, fraglos komplexen Verbb. der folgenden Reihe übergehen.

b) Verbindungen von der allgemeinen Formel $\text{RAsS}_2(\text{MoS}_2)$. — Man kennt das Kaliumsalz (vgl. S. 616) und das Natriumsalz (vgl. S. 621). Entweder ist bei ihnen das Metallatom an Arsen gebunden (Formel s. Original), oder es haftet am Molybdän, wie es die folgende Formel ausdrückt:

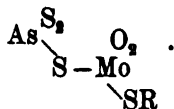


Dieselbe wird nach Analogie mit den Verbb. der Reihe $\text{R}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3$ für richtiger angesehen und es sind die Verbb. als „Metasulfarsensulfomolybdate“ zu bezeichnen.

2. Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindungen. — Hierher gehören die folgenden Körper:

a) Sog. Pyrosulfarsensulfoxymolybdate, $\text{R}^1\text{As}_2\text{S}_7(\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_6)$, wo $\text{R}^1 = \text{K}$ (vgl. S. 617), oder Na (vgl. S. 621) ist und die Verb. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{S}_7(\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_6)$. Höchst wahrscheinlich haftet bei ihnen der gesamte Sauerstoff an Molybdän und sind dieselben komplex (Formel s. Original).

b) Sog. Metasulfarsensulfoxymolybdate, $\text{KAsS}_2(\text{MoO}_2\text{S})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 617) und die analoge Na-Verb. mit 5 Mol. H_2O (vgl. S. 622). Sie haben die Konstitution



Ueber die Darstellungsmethoden vgl. bei den einzelnen Verbindungen B. *Arsentrisulfid-Molybdäntrisulfid*. — Eine mit Arsentrisulfid auf NaSH fällt aus einer Lösung von Molybdänsäure in HCl ein dunkelbraunes Pulver, welches beim Erhitzen As_2S_3 (und Schwefel?) verliert und zurückbleibt. BERZELIUS.

b) $2K_2O, As_2O_3, 4MoO_3$ mit 5 bzw. 8 Mol. H_2O . — Entsteht neben anderen Körpern bei der Einw. von 1 und 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 . Weißes, amorphes Pulver. FRIEDHEIM u. MACH.

MACH. Aus 1 MoO_3 u. $2KH_2AsO_4$.			MACH. Aus 2 MoO_3 u. $2KH_2AsO_4$.		
$2K_2O$	17.88	17.78	$2K_2O$	16.55	15.16
As_2O_3	21.21	22.23	As_2O_3	20.21	19.65
$4MoO_3$	53.11		$4MoO_3$	50.60	
$5H_2O$	8.30	9.74	$8H_2O$	12.64	11.96

$2K_2O, As_2O_3, 4MoO_3, 5H_2O$ 100.00 $2K_2O, As_2O_3, 4MoO_3, 8H_2O$ 100.00

c) $2K_2O, As_2O_3, 5MoO_3$ mit H_2O . — Entspricht einem kristallinischen Phosphat. — Findet sich wie a) und b) unter den Produkten der Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 , bestehend aus a), b), c), d) und g). FRIEDHEIM (Z. anorg. Chem. 2, (1892) 346), und zwar in der zweiten, dritten oder vierten Ausscheidung mehr oder weniger rein. Der Wassergehalt ist schwankend und beträgt 10, 11 oder 21 Mol.

MACH. gef. Mol. Verh.			MACH.		
$2K_2O$	14.97	2.075	$2K_2O$	12.42	12.18
As_2O_3	17.64	1	As_2O_3	15.17	15.29
$5MoO_3$	53.61	4.83	$5MoO_3$	47.48	
$10H_2O$	18.78	9.98	$21H_2O$	24.93	25.50

$2K_2O, As_2O_3, 5MoO_3, 10H_2O$ 100.00 $2K_2O, As_2O_3, 5MoO_3, 21H_2O$ 100.00

d) $5K_2O, 2As_2O_3, 10MoO_3$ mit H_2O . — 1. Bildet sich, wie die vorhergehenden, bei der Rk.: $2MoO_3 + 2KH_2AsO_4$, und zwar war es einmal das zweite Ausscheidungsprodukt. — 2. Findet sich unter den Zersetzungsprodukten von b) durch h. Wasser. FRIEDHEIM (Z. anorg. Chem. 2, (1892) 343). — 3. Entsteht aus 2 Mol. H_2AsO_4 mit 1 Mol. K_2MoO_4 als erste Fällung, mit 10 Mol. W.; und umgekehrt, wenn 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 einwirkt, im letzteren Fall nur annähernd (mit 8 Mol. Wasser). — Weißes, amorphes Pulver. FRIEDHEIM u. MACH.

MACH. Nach 3)		
$5K_2O$	17.36	16.07
$2As_2O_3$	16.96	16.88
$10MoO_3$	53.08	
$19H_2O$	12.60	12.80
$5K_2O, 2As_2O_3, 10MoO_3, 19H_2O$	100.00	

MACH. Nach 2)			MACH. Nach 1)		
$5K_2O$	16.70	16.47	$5K_2O$	15.79	14.69
$2As_2O_3$	16.31	16.57	$2As_2O_3$	15.48	15.41
$10MoO_3$	51.04		$10MoO_3$	48.27	
$25H_2O$	15.95	15.95	$34H_2O$	20.51	20.79

$5K_2O, 2As_2O_3, 10MoO_3, 25H_2O$ 100.00 $5K_2O, 2As_2O_3, 10MoO_3, 34H_2O$ 100.00

e) $K_2O, As_2O_3, 6MoO_3, 5H_2O$. — Bildung. s. III, 2, 603. — Man löst 3 Mol. MoO_3 in 1 Mol. KH_2AsO_4 in der Siedehitze und verdunstet zur Kristallisation. FRIEDHEIM u. MACH. — Sehr kleine, glänzende Kriställchen des quadratischen Systems; kombiniert sind {001} mit {110} und {001} mit {111}; optisch einachsrig. SCHEIBE. — Verliert beim Erhitzen O , woraus die Konstitution folgt (vgl. III, 2, 601). — Ll. in h. W. ohne Zersetzung. FRIEDHEIM.

PUFAHL. Aus der freien Säure u. K_2CO_3 .			MACH. Aus KH_2AsO_4 u. MoO_3 .		
K_2O	7.36	7.23		7.94	
As_2O_3	18.00	18.06		18.52	
$6MoO_3$	67.60	67.82		67.87	
$5H_2O$	7.04	7.10		6.87	
$K_2O, As_2O_3, 6MoO_3, 5H_2O$	100.00	100.21		100.00	

f) $3K_2O, As_2O_3, 6MoO_3, 8H_2O$. — 1. Aus der berechneten Mengen. PUFAHL. — 2. Drei Mol. M Mol. K_2AsO_4 direkt zu der Verbindung. FRIEDHEIM u. MACH.

— Gibt beim Erhitzen kein MoO_3 ab. FRIEDHEIM. Schwer lösl. in Wasser; wird durch HNO_3 in k) verwandelt. PUFÄHL. — Aus dem gelben NH_4 -Salz 3:1:18 (vgl. S. 611) stellte KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 421) durch Umsetzung mit KCl ein gelbes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz dar, für welches die Analyse die Zus. von i) nur mit 7 Mol. W. ergab; ber. für $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 14\text{H}_2\text{O}$: 8.42% K_2O , 6.85% As_2O_5 , 77.21% MoO_3 , 7.52% H_2O ; gef.: 7.67 H_2O . Ber. Proz. K_2O für wasserfreie Substanz: 9.11, gef.: 9.26. — Einige Eigenschaften dieser Verb., z. B. leichte Löslichkeit in W., gelbe Farbe stehen in einem, kaum allein aus dem verschiedenen Wassergehalte zu erklärenden Gegensatz zu den von PUFÄHL und FRIEDHEIM übereinstimmend für i) festgestellten. WEINLAND (VI. Aufl. dieses Werkes, Bd. II, 2, S. 724).

	Ber. nach Mach	PUFÄHL. Aus $3\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$ u. K_2CO_3 .	MACH. Aus KH_2AsO_4 u. überschüssiger MoO_3 .
$3\text{K}_2\text{O}$	7.89	7.77	7.79
As_2O_5	6.44	6.35	6.66
18MoO_3	72.56	71.58	
$26\text{H}_2\text{O}$	13.10	13.91	13.45
$3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.61	

PUFÄHL nimmt 28 Mol. W. an, in welchem Fall die Verb. 6.37% As_2O_5 , 71.83% MoO_3 , 7.82% K_2O , 13.98% H_2O verlangt.

k) $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$. — Zuerst von DEBRAY beobachtet. — Bildung. Siehe III, 2, 601. — Man erwärmt $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ mit Kalilauge bis zur Verflüchtigung des NH_3 , trägt diese Flüssigkeit in überschüssige HNO_3 ein, fügt die berechnete Menge H_2AsO_4 hinzu und erwärmt einige Zeit auf 60 bis 70°. PUFÄHL. — Kanariengelbes Pulver, u. Mk. durchsichtige, gelbliche, rundliche Körnchen, selten Rhombendodekaeder. — Etwas lösl. in schwach salpetersaurem W. mit gelber Farbe. — Verhält sich im übrigen wie das NH_4 -Salz. PUFÄHL.

	PUFÄHL.
$3\text{K}_2\text{O}$	6.74
As_2O_5	6.69
24MoO_3	5.50
$12\text{H}_2\text{O}$	5.47
	82.60
	82.38
	5.16
	5.08
$3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$	100.00
	99.57

Nach DEBRAY entspricht die Zus. des gelben Nd., welcher in der salpetersauren Lsg. der Säure 1:18 durch KNO_3 entsteht, der Formel $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3$; diese Entstehungsweise, sowie die Eigenschaften des Körpers machen es höchst wahrscheinlich, daß DEBRAY das Salz k) unter den Händen hatte.

B. Kaliumsulfarsensulfomolybdate. (Vgl. S. 612.) a) $2\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5, 2\text{MoS}_3, 8\text{H}_2\text{O}$. (*Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdat*). — Nach den Darst.-Methoden 2), 3), und 4) des analogen Na-Salzes (S. 620), wobei die dort angegebenen Erscheinungen zu beobachten sind. — Feine Nadeln von derselben Form wie das Na-Salz; feucht lebhaft rot, trocken dunkelrot, infolge der feinnadeligen Struktur starken Seidenglanz zeigend. Gepulvert schön ziegelrot. Nicht hygroskopisch, sl. in W., unl. in Alkohol. Verhält sich gegen Reagentien wie das Na-Salz. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chemie* 15, (1897) 47).

	WEINLAND u. SOMMER.
K	14.74
As	14.18
Mo	14.34
S	14.25
H_2O	14.48
	18.95
	14.05
	18.47
	38.89
	39.04
	39.28
	13.61
	13.66
	13.99
	13.76
$2\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5, 2\text{MoS}_3, 8\text{H}_2\text{O}$	100.00
	99.61

b) $\text{KAsS}_4(\text{MoS}_3), 4\text{H}_2\text{O}$. (*Kaliummetasulfarsensulfomolybdat*). — Darst. analog dem entsprechenden Na-Salz. S. 6°
 otes Pulver. WEINLAND u. SOMMER (3).

c) $3\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_3, 18\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$. — Nach Bildung und Eigenschaften das vollkommene Analogon des isomorphen Sr-Salzes. — Gelbe, durchsichtige, bis 10 mm große Kristalle des triklinen Systems. $a:b:c = 0.576:1 = 1.0784$. — $\alpha = 95^\circ 12' 40''$; $\beta = 96^\circ 7' 48''$; $\gamma = 90^\circ 32' 40''$. — Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $q\{10\bar{1}\}$, $g\{011\}$, $z\{0\bar{1}1\}$; vorherrschend b , c und q ; r sehr selten. $(001):(010) = 84^\circ 42'$; $(001):(110) = 88^\circ 24'$; $(001):(1\bar{1}0) = 87^\circ 15'$; $(001):(101) = 86^\circ 39'$; $(001):(10\bar{1}) = 57^\circ 0'$; $(010):(101) = 88^\circ 24'$; $(001):(011) = 44^\circ 9'$; $(001):(0\bar{1}1) = 49^\circ 47'$; $(010):(110) = 59^\circ 16'$.
SCHNEIDER. — Wird, wie das Sr-Salz, bei der Entfernung der Mutterlauge rissig. — Schl. in W.; die bei 18° gesättigte Lsg. besitzt D. 2.163. PUFÄHL.

		PUFÄHL.
3CaO	4.71	4.76
As_2O_3	6.45	6.41
18MoO_3	72.68	72.34
$32\text{H}_2\text{O}$	16.16	16.06
$3\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_3, 18\text{MoO}_3, 32\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.57

XII. Arsen, Molybdän und Magnesium. A. *Magnesiumarsenmolybdat*.

a) $\text{MgO}, \text{As}_2\text{O}_3, 6\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$. — Aus der entsprechenden Säure und MgCO_3 . — Farblose, bis 10 mm lange und 5 mm dicke Kristalle des monoklinen Systems. Isomorph mit dem entsprechenden Zn-, Cd-, Mn-, Ca- und Ni-Salz. — $a:b:c = 1.1288:1:1.0903$. — $\beta = 120^\circ 16'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $o\{111\}$, $p\{101\}$. a , b , c und p vorherrschend; kurzprismatisch. $(100):(001) = 89^\circ 44'$; $(100):(010) = 84^\circ 40'$; $(110):(010) = 45^\circ 44'$; $(001):(101) = 55^\circ 36'$.
SCHNEIDER. — Ziemlich luftbeständig. — Lsl. in Wasser. PUFÄHL.

b) $3\text{MgO}, \text{As}_2\text{O}_3, 18\text{MoO}_3, 36\text{H}_2\text{O}$. — Feine, leicht verwitternde Nadeln von triklinem Habitus. — Isomorph mit dem Cd- und Mn-Salz, die ebensoviel W. enthalten, und wahrscheinlich auch mit dem Zn-, Ni- und Ca-Salz. PUFÄHL, SCHNEIDER.

B. *Magnesiumsulfarsensulfomolybdat* (vgl. S. 612). $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{Mo}_3\text{O}_{18}\text{S}_{12}$, $16\text{H}_2\text{O}$. (*Magnesiumpyrosulfarsensulfomolybdat*). — Darstellbar nach den beim Na-Salz angegebenen Methoden. — Feine, gelbe Nadeln, lsl. in W., verhält sich wie die analogen Alkalisalze. WEINLAND u. SOMMER (Z. anorg. Chem. 15, (1897) 58).

		WEINLAND u. SOMMER.	
Mg	4.59	4.87	
As	14.34	13.39	13.62
Mo	18.36	18.06	17.71
S	30.59	30.09	29.98
O	4.59	6.89 (Diff)	
H_2O	27.53	27.70	27.40
$\text{Mg}_3\text{As}_2\text{S}_7(\text{Mo}_3\text{O}_{18}\text{S}_{12})_2, 16\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00	

Arsen und Vanadin.

Uebersicht: I. Vanadin, Arsen und Sauerstoff. A. Vanadylarsenat, S. 624.

B. Vanadiumarsenate. a) Allgemeines, S. 625. — b) Spezielles:

a) $8\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{As}_2\text{O}_3, 27\text{H}_2\text{O}$ (?), S. 625. — β) $6\text{V}_2\text{O}_5, 7\text{As}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (?), S. 626. — γ) $\text{V}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, 1\text{H}_2\text{O}$.

1. Darstellung, S. 626. — 2. Anhydrid, S. 626. — 3. Hydrate. a) Mit $2\text{H}_2\text{O}$, S. 626. — β) Mit $10\text{H}_2\text{O}$, S. 626. — 4. Konstitution, S. 627. — 5. Vanadiummetallarsenate, S. 627.

II. Vanadin, Arsen

S. 620. — IV. Vanadin, Arsen

S. 630. — VI. Vanadin, Arsen

sium, S. 631. — VIII. Vanadin, Arsen

I. Vanadin, Arsen

O . (*Arsenaurer Vanadylhydroxyd* V_2O_5)

tallinisch aus. B

β $6V_2O_5, 7As_2O_3, 3H_2O$? Wurde von GRUBS bei der Oxydation der Rückstände der Darstellung der Vanadylvanadinsenate (s. III, 2, 629) mit HNO_3 und $KMnO_4$ beobachtet. — FRIEDHEIM und SCHMITZ-DUMONT konnten dies nicht bestätigen.

γ V_2O_5, As_2O_3, xH_2O ($x=0, 2$ oder 10). — (Das einzige mit Sicherheit bekannte Vanadiumarsenat). — Die Verb. wurde von BERZELIUS zuerst nach 1) dargestellt und als $V_2O_5, 3As_2O_3$ angesehen; FRIEDHEIM ermittelte ihre wahre Zus. und wies ihre Identität mit der von FERNANDEZ nach 2) erhaltenen „Arsenvanadinsäure“ nach. — 1. *Darstellung*. — 1. Beim Behandeln von A) mit HNO_3 . BERZELIUS, SCHMITZ-DUMONT. Eine Verb. anderer Zus., etwa $8V_2O_5, As_2O_3$, entsteht auf diese Weise nicht. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — 2. Aus H_2AsO_4 und V_2O_5 . FERNANDEZ. Man trägt V_2O_5 in kleinen Mengen in eine kochendheiße, konz. Arsensäurelsg. ($D. > 2$) ein; nach längerem Kochen verdünnt man die rote Flüssigkeit, filtriert und läßt kristallisieren. War die H_2AsO_4 trioxydhaltig, so färbt sich die Lsg. grün. Die Kristalle befreit man durch Abwaschen mit absol. A. von der Mutterlauge. FERNANDEZ. In der Lsg. befinden sich As_2O_3 und V_2O_5 stets im Verhältnis von 1 : 1, wenn die Lsg. von H_2AsO_4 konzentriert ist; ist sie verdünnter, so löst sich weniger V_2O_5 und in wechselnder Menge, und erst mit der Zunahme der Konzentration beim Kochen wird das obige Verhältnis erreicht. Mehr V_2O_5 wird unter keinen Umständen gelöst. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — 3. Durch Erhitzen von Vanadinylarsenat auf etwa 500° (beginnende Rotglut), bis kein As_2O_3 mehr weggeht, $V_2O_5, 2As_2O_3, 3H_2O = V_2O_5, As_2O_3 + As_2O_3 + O_2 + 3H_2O$. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. —

2. *Anhydrid*. V_2O_5, As_2O_3 . — Schwefelgelbe Masse, welche durch Erhitzen von 3, β) auf 440° erhalten wird. FRIEDHEIM.

SCHMITZ-DUMONT.

Nach 3).

As_2O_3	55.77	55.88
V_2O_5	44.23	44.02
As_2O_3, V_2O_5	100.00	99.90

3. *Hydrate*. α) $V_2O_5, As_2O_3, 2H_2O$. — Gelbe, glänzende Blättchen, welche durch Kristallisation von 3, β) aus konz. HNO_3 erhalten werden. Gefunden 7.86 % H_2O ; ber. 8.03 % H_2O . FRIEDHEIM.

β) $V_2O_5, As_2O_3, 10H_2O$. — Kristallisiert aus der wss. Lsg. des Vanadiumarsenats. — Gelbe, wachsartig glänzende, tafelförmige Kristalle des quadratischen Systems. Es wurden beobachtet: {111}, {100}, {010}. Die Kristalle sind mit den Flächen {100} aufeinandergewachsen. BÄRWALD. — Verliert an der Luft und in Gefäßen erst schnell, dann langsam Kristallwasser, und zwar an der Luft in 14 Tagen etwa $\frac{1}{10}$ seines Gehaltes. Ueber wasserentziehenden Körpern gehen schließlich 9 bis $9\frac{1}{2}$ Mol. W. weg; bei 100° verlassen 9 Mol. das Salz, worauf bei steigender Temp. der Rest allmählich weggeht, aber erst bei 440° (im Bad von siedendem Schwefel) vollständig. SCHMITZ-DUMONT. Die hierbei von FERNANDEZ beobachtete Zers. findet nach FRIEDHEIM und SCHMITZ-DUMONT bei dieser Temp. noch nicht statt. — Wird bei vorsichtigem Erwärmen ziegelrot, nimmt aber beim Erkalten wieder die gelbe Farbe an. — Schmilzt bei beginnender Rotglut unter Verflüchtigung von As_2O_3 zu einem dunkelgrünen, in W. lösl. Glase, das nicht näher untersucht wurde. SCHMITZ-DUMONT. — Löst sich in W. und zwar desto langsamer, je mehr Kristallwasser es verloren hat; die Lsg. reagiert sauer; sie nimmt beim Erwärmen eine dunklere Farbe an. Aus konz. Lsgg. scheidet sich bei starker Erwärmung Vanadinsäure ab, welche Zers. durch Eindampfen teilweise, durch Zusatz von HNO_3 vollkommen rückgängig gemacht wird; bei Ggw. von H_2AsO_4 findet keine Spaltung statt. — Unl. in A., doch fällt dieser die Verb. selbst aus der konz. wss. Lsg. nicht aus. — Mehrere Alkaloide erzeugen schleimige, grün- bis braungelbe Ndd. (Brucin, Chinin, Strychnin, Nikotin). FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — H_2S fällt das As aus der chlorwasserstoffsäuren Lsg. und reduziert das V_2O_5 zu V_2O_4 . FERNANDEZ.

b) $2\text{MgO}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{As}_2\text{O}_5, 23\text{H}_2\text{O}$. (Vgl. III, 2, 628.) — Wurde von FERNANDEZ zuerst nach 1) der Bildungsweisen III, 2, 628 dargestellt. — Man fügt zu einer konz. Lsg. von $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ etwas mehr als die berechnete Menge H_3AsO_4 in 10% iger Lsg. und überläßt der Kristallisation. FRIEDHEIM u. SCHMITZ-DUMONT. — Rote Kristalle des monoklinen Systems. — Kombinationen von $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$. Die Flächen sehen infolge von Wachstumserscheinungen wie korrodiert aus. FERNANDEZ. Bei dem wie oben angegeben dargestellten ist dies nur sehr wenig der Fall. FRIEDHEIM. — Verwittert nicht an der Luft. — Lösl. in W.; beim Verdampfen der Lsg. tritt Zers. ein, es bildet sich das Salz a). — Kann bei Ggw. von $\text{V}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_5$ unverändert umkristallisiert werden. FRIEDHEIM.

		FERNANDEZ.	SCHMITZ-DUMONT.
2MgO	5.16	5.16	5.20
$2\text{V}_2\text{O}_5$	23.57	23.25	23.45
$3\text{As}_2\text{O}_5$	44.54	44.78	44.66
$23\text{H}_2\text{O}$	26.73	26.85	
$2\text{MgO}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{As}_2\text{O}_5, 23\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.99	

VIII. Arsen, Vanadin und sechswertiges Wolfram. Uebersicht: Die hier aufzuführenden, noch durchaus unerforschten Produkte weisen die folgenden Molekularverhältnisse auf:

	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	V_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	As_2O_5	WO_3	H_2O
A. =	16	: 15			: 5		: 26	: 101
B. =	17	: 14.5				: 2	: 29	: 98
C. =	18			: 18	: 2		: 39	: 88
D. =	17	: 4		: 7		: 2	: 32	: 73
E. =	88	: 69	: 12			: 2	: 148	: 484
F. =	82		: 12	: 52		: 3	: 201	: 567
G. =	99	: 6	: 12	: 66		: 2	: 191	: 522

A. *Ammoniumvanadiarsenosowolframat*. $16(\text{NH}_4)_2\text{O}, 15\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{As}_2\text{O}_5, 26\text{WO}_3, 101\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht 1 g As_2O_5 , 1 g V_2O_5 , 12 g Ammoniumwolframat und 50 ccm NH_3 mit 700 ccm W. fünf Stunden lang, filtriert, dampft auf das halbe Volumen ein und läßt kristallisieren. — Schwarze Oktaeder, wl. in k., ll. in h. W. — Verd. HNO_3 verändert die Farbe der Lsg., konz. HCl fällt gelb, konz. HNO_3 gibt einen gelben Nd., der sich nicht beim Kochen, wohl aber bei Zugabe von W. löst. AgNO_3 gibt einen grünlich-schwarzen Nd., ll. bei Zusatz von etwas HNO_3 ; BaCl_2 fällt grau, die Fällung ist unl. beim Kochen, ll. in verd. HNO_3 . ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25 (1903) 308).

		ROGERS.
		Mittel.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.96	7.02
V_2O_5	18.83	18.97
As_2O_5	8.28	8.26
WO_3	50.70	50.66
H_2O	15.23	15.21
$16(\text{NH}_4)_2\text{O}, 15\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{As}_2\text{O}_5, 26\text{WO}_3, 101\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.12

Addiert man nach FRIEDHEIM's Vorgang die Basen $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$ einerseits, die Säuren $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ andererseits, so findet man das Verhältnis Basis: Säure = 31:31 = 1:1. Ephr.

B. *Ammoniumvanadiarsenwolframat*. $17(\text{NH}_4)_2\text{O}, 14.5\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{As}_2\text{O}_5, 29\text{WO}_3, 98\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht 1 g Ammoniumarsenat, 15 g Ammoniumwolframat, 1 g V_2O_5 , 25 ccm NH_3 und 700 ccm W. fünf Stunden lang, filtriert und dampft die Lsg. auf die Hälfte ein. Die an einem kühlen Ort ausfallenden Kristalle sind meist mit etwas NH_4Cl bedeckt, das durch Waschen mit W. entfernt werden kann. — Schwarze Oktaeder, wl. in k. W., unl. in organischen Lösungsmitteln. — Verd. HNO_3 verändert die Farbe von schwarz in rot, ebenso verd. HCl beim Kochen. Konz. HNO_3 gibt einen gelben Nd., der sich in W. löst. Konz. HCl fällt eine gelbe Fällung. — HgNO_3 gibt einen weißen Nd., u. FeNO_3 fällt dunkelgrün. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25 (1903) 308).

E. *Ammoniumvanadiphosphorarsenwolfram*. $88(\text{NH}_4)_2\text{O}, 69\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{As}_2\text{O}_5, 148\text{WO}_3, 484\text{H}_2\text{O}$. — 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumarsenat, 2 g V_2O_5 , 16 g Ammoniumwolfram, 30 ccm NH_3 und 700 ccm W. werden vier Stunden lang gekocht und die grünlichschwarze Lsg. noch heiß filtriert. Sie kristallisiert, auf die Hälfte eingedampft, beim Stehen über Nacht. — Grünlich-schwarze Oktaeder, lösl. in W., unl. in A. und Ae. — Verd. HCl oder HNO_3 ist ohne Einw.; konz. HCl gibt eine rote Lsg., die auf Zusatz von W. einen gelben Nd. ausscheidet; konz. HNO_3 gibt einen in W. lösl. Nd. — HgNO_3 und BaCl_2 geben einen gelben Nd., der sich beim Kochen nicht löst, auf Zusatz von etwas HNO_3 aber leicht in Lsg. geht. ROGERS.

		ROGERS. Mittel.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7.59	7.56
V_2O_5	17.16	17.12
P_2O_5	2.82	2.84
As_2O_5	0.76	0.72
WO_3	57.20	57.05
H_2O	14.47	14.33
$88(\text{NH}_4)_2\text{O}, 69\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{As}_2\text{O}_5, 148\text{WO}_3, 484\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.62

Addiert man die Basismoleküle $[(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5]$ einerseits, die Säuren $(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{As}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3)$ andererseits (FRIEDHEIM), so ergibt sich das Verhältnis Basis : Säure = 157 : 162 = sehr angenähert 1 : 1.

F. *Ammoniumphosphorvanadinarsenwolfram*. $82(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{P}_2\text{O}_5, 52\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{As}_2\text{O}_5, 201\text{WO}_3, 567\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumarsenat, 2 g NH_4VO_3 , 16 g Ammoniumwolfram, 20 ccm NH_3 und 700 ccm H_2O sechs Stunden lang, und filtriert die tiefrote Lsg. Auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens verdampft, liefert sie beim Stehen über Nacht Kristalle, welche durch Einengen der Mutterlauge noch vermehrt werden können. — Dunkelrote Oktaeder, ll. in h. W., unl. in organischen Lösungsmitteln. — Verd. HCl oder HNO_3 sind ohne Einw.; konz. HCl gibt einen gelben Nd., sowie Entwicklung von Cl. Konz. HNO_3 gibt eine Fällung, die sich bei Zusatz von W. auflöst. — HgNO_3 gibt einen orangefarbenen Nd., unl. beim Kochen, aber lösl. auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3 . BaCl_2 gibt erst beim Erhitzen eine hellgelbe Fällung. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 312).

		ROGERS. Mittel.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5.82	5.81
P_2O_5	2.32	2.24
V_2O_5	12.95	13.07
As_2O_5	0.98	0.96
WO_3	68.98	68.79
H_2O	13.95	13.87
$82(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{P}_2\text{O}_5, 52\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{As}_2\text{O}_5, 201\text{WO}_3, 567\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.74

G. *Ammoniumvanadiphosphorvanadinarsenwolfram*. $99(\text{NH}_4)_2\text{O}, 6\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{P}_2\text{O}_5, 66\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{As}_2\text{O}_5, 191\text{WO}_3, 522\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht sechs Stunden lang eine Mischung von je 1 g Ammoniumphosphat, Ammoniumarsenat, NH_4VO_3 und V_2O_5 mit 16 ccm NH_3 und 700 ccm H_2O , filtriert, dampft ein und läßt kristallisieren. — Schwarze Oktaeder, mit anderen Salzen verunreinigt, welche durch Waschen mit k. W. entfernt werden können. — Konz. HCl zers. das Salz unter Entwicklung von Cl und Abscheidung eines Nd.; Konz. HNO_3 gibt eine Fällung, die sich auf Wasserzusatz löst. — Verschiedene Schwermetallsalze geben Ndd., die sich beim Kochen nicht lösen, aber auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3 leicht in Lsg. gehen. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 314).

gefällt. Man wäscht den hellroten Nd. mit 50%igem A. und trocknet ihn über H_2SO_4 in einer H-Atmosphäre. — Hellrotbraunes Pulver. Oxydiert sich an der Luft beim Erwärmen auf 50° , in feuchtem Zustande schon bei gewöhnlicher Temp.; dabei wird es braun. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* 51, (1895) 36).

STAVENHAGEN.		
3MnO	45.77	45.31
As ₂ O ₃	42.62	42.61
3H ₂ O	11.61	11.57
Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·3H ₂ O	100.00	99.49

c) $Mn_3As_4O_{15} \cdot 5H_2O$. — 1. Aus einer verd. Lsg. von $MnSO_4$ fällt $K_2As_4O_7$ (III, 2, 515) einen weißen, käsigen Körper, der an der Luft schnell rosenrot wird: $K_2As_4O_7 + 3MnSO_4 + 2H_2O = Mn_3As_4O_{15} + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Man wäscht den Nd. mit luftfreiem W. und trocknet ihn in der Atmosphäre eines indifferenten Gases. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1031). — 2. Durch Zusatz von Ammoniumarsenit zu einer Manganosalzlsg.; der blaßrote Nd. wird vor O geschützt gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, wobei er sich oberflächlich braun färbt. Er enthält dann 5 Mol. Wasser. STEIN (*Ann.* 74, (1850) 222). STAVENHAGEN gelangte auf diese Weise nicht zu einem einheitlich zusammengesetzten Körper; die Ndd. waren außerdem stets manganreicher, als obiger Formel entspricht. — Der bei seiner Entstehung weiße Nd. wird an der Luft rasch rosenrot und dann braun bis schwarz. — Verliert bei 100° ein Mol. Wasser, STEIN, den Rest bei 130° . REICHARD. Beim Glühen sublimiert As_2O_3 ; der Rückstand ist anfangs schwarz, wird aber bei fortgesetztem Erhitzen gelb und besteht dann zum Teil aus Manganoarsenat, REICHARD, aus Manganarsenid und Manganoarsenat, STEIN. Kalilauge, NH_3 , KCN sind ohne Einwirkung. REICHARD.

REICHARD.			STEIN.			
Mn	27.04	26.93	3MnO	216	30.73	29.69
As	49.34	49.51	2As ₂ O ₃	396	56.43	58.50
O	23.62	23.56	5H ₂ O	90	12.84	11.81
3MnO, 2As ₂ O ₃	100.00	100.00	3MnO, 2As ₂ O ₃ , 5H ₂ O	702	100.00	100.00

B. *Manganoarsenate*. a) *Natürliche basische Manganoarsenate*. — Sie finden sich in Nordmarken in Wermland. — a) *Sarkinit* Polyarsenit), $Mn(MnOH)AsO_4$. — Monoklin; $a : b : c = 2.0017 : 1 : 1.5154$; $\beta = 117^\circ 46'$. FLINK. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $p\{021\}$, $o\{11\bar{1}\}$. c und a vorherrschend nach der b -Achse gestreckt. $(110) : (1\bar{1}0) = *121^\circ 6'$; $(110) : (111) = *36^\circ 36'$; $(110) : (11\bar{1}) = *51^\circ 8'$. DANA's System, 1892, 779. — D. 4.14 bis 4.22. — Gef.: 41.86% As_2O_3 ; 0.21% P_2O_5 ; 51.78% MnO ; 0.98% MgO ; 1.40% CaO ; 3.06% H_2O . LUNDSTRÖM, IJELSTRÖM (*Ber.* 19, (1886) 389 Ref.)

$\betaHümafibrit. $(MnOH)_2AsO_4 \cdot H_2O$, GROTH, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 3MnO \cdot 5H_2O$, SJÖGREN. — Rhombisch; $a : b : c = 0.5261 : 1 : 1.1510$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$ vorherrschend. $b\{010\}$, $o\{12\bar{1}\}$. Prismatisch nach der c -Achse. $(110) : (1\bar{1}0) = *55^\circ 80'$; $(122) : (12\bar{2}) = *75^\circ 40'$; $(110) : (122) = 76^\circ 18'$. H. SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, 126). — Strahlige, kugelförmige Aggregate, braunrot bis granatroth. D. 3.50 bis 3.65 SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 113). — Gef. 29.94% As_2O_3 , 46.98% MnO ; 14.93% H_2O ; 4.65% FeO ; 2.00% MgO ; 1.5% CaO . IJELSTRÖM (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 28, 236; *J. B.* 1884, 1940). Die Analyse von SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, 113; *J. B.* 1885, 2282) ergab: 30.76% As_2O_3 ; 57.94% MnO ; 0.79% FeO ; 12.01% H_2O .$

$\gammaAllaktit. $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 4Mn(OH)_2$. — Monoklin; $a : b : c = 0.6127 : 1 : 0.3338$; $\beta = 95^\circ 43'$. Wichtigste Formen: $a\{100\}$, $c\{101\}$, $h\{101\}$, $f\{320\}$, $n\{110\}$, $m\{111\}$. $(320) : (320) = *135^\circ 45\frac{1}{2}'$; $(100) : (101) = *57^\circ 4'$; $(100) : (101) = *114^\circ 6'$. — Hyazinthrote oder olivengrüne, durchsichtige, formenreiche Kristalle. D. 3.8 SJÖGREN (*Z. Kryst.* 10, 113; *J. B.* 1885, 2281). Dekrepiert beim Erhitzen und nimmt eine schwarze Farbe an. Löst sich leicht in HCl . — Gef. 28.57% As_2O_3 ; 61.92% MnO ; 1.15% MgO ; 9.01% H_2O . IJELSTRÖM (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 28, 236; *J. B.* 1884, 1940). Vgl. SJÖGREN (*Jahrb. Miner.* 1889, II, 276).$

b) $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot H_2O$. (*Trimanganoarsenat*). — Bildet sich beim Erhitzen von Trinatriumarsenat mit überschüssigem $MnSO_4$ im Rohr auf 175° . — Feine, kastanienbraune Nadeln. COLORIANO (*Compt. rend.* 103, (1886) 273).

c) $Mn_3As_4O_{15}$. a) Mit 2 Mol. H_2O . — Bildet sich beim Erhitzen von c) mit W. f. 150° im geschlossenen Rohr (1 gr Salz mit 24 ccm W.). Monokline oder triklinen. COLORIANO.

Unl. in HNO_3 , langsam lösl. in HCl . Wird von Alkalien und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zersetzt. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* 28, (1883) 29).

	berechn.	getrockn. bei gew. Temp.
Mn	26.94	25.99
As_2O_5	54.25	54.86
O_2	11.82	11.42

D. *Manganomanganarsenat*. — Ein manganhydroxydbaltiges Manganarsenat ist der *Finktit*, $\text{MnAsO}_4 \cdot 2\text{Mn}(\text{OH})_2$. — Rhombisch; $a:b:c = 0.4131:1:0.7868$. D. 3.87. — Braunschwarz. Gef. 29.1% As_2O_5 ; 2.5% Sb_2O_3 ; 20.2% Mn_2O_3 ; 35.8% MnO ; 1.5% Fe_2O_3 ; 0.4% CaO ; 1.7% MgO ; 9.9% H_2O . SÖGREN (*Hammelsberg, Mineralchemie*, 2. Ergänzungsheft 156).

III. *Ammoniummanganarsenat*. $(\text{NH}_4)\text{MnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Fügt man zu einer warmen Lsg. von H_2AsO_4 oder Ammoniumarsenat eine ammoniakalische Lsg. von MnCl_2 , so fällt flockiges Manganarsenat nieder, welches sich allmählich in kristallinisches $(\text{NH}_4)\text{MnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwandelt. Man wäscht es mit ausgekochtem Wasser. — Rotweißes Kristallpulver, mitunter kleine rötliche Kristallkörner. Luftbeständig. Verliert beim Erhitzen W . und NH_3 und geht in $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ über. Schwerlös. in W . und in A , leicht in verd. Säuren. Kalilauge macht NH_3 frei. OTTO (*J. prakt. Chem.* 2 (1884) 414).

		OTTO. Bei 16° getrocknet.
2NH_3	5.508	5.818
2MnO	22.874	22.814
As_2O_5	35.994	36.886
$12\text{H}_2\text{O}$	35.624	34.682
$(\text{NH}_4)\text{MnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100.000	100.000

Die Analyse OTTO's führt zu einer Formel mit nur $5\frac{1}{2}$ Mol. W .; doch ist es wahrscheinlich, daß das Salz, wie das entsprechende $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ und $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$ 6 Mol. W . enthält. OTTO hält es auch selbst für möglich, daß die analysierte Probe W . verloren hatte.

IV. *Arsen, Mangan und Schwefel*. A. *Manganosulfarsenit*. — Eine mit As_2S_3 gesättigte Lsg. von NaSH schlägt aus Manganosalzlgg. einen morgenroten Körper nieder, der getrocknet und gepulvert orange-gelb ist. Er gibt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen As_2O_3 ab; der gelbgrüne Rückstand ist unschmelzbar und besteht aus viel MnS und wenig As_2S_3 ; er wird von HCl unter Abscheidung von As_2S_3 zersetzt. BERZELIUS.

B. *Manganopyrosulfarsenat*. $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_7$. — $\text{Na}_2\text{As}_2\text{S}_4$ fällt Manganosalze nicht. — Man digeriert As_2S_3 mit frisch gefälltem MnS in W .; dabei geht die entstehende Verb., ein gelbes Pulver, bei Ggw. von viel W . völlig in Lsg. Aus der Lsg. scheidet sich beim Abdampfen zuerst S ab und dann eine citronengelbe M ., die in W . nicht mehr vollständig lös. ist. SS . fallen aus der Lsg. As_2S_3 . — Durch Kochen von MnCO_3 mit As_2S_3 in W . erhält man das Salz neben Arsenat. — Digeriert man das gelbe Pulver mit NH_3 , so wird ihm As_2S_3 entzogen, und man erhält einen blaßziegelroten Körper von der Zus. $6\text{MnSAs}_2\text{S}_4$. BERZELIUS.

V. *Arsen, Mangan und Halogene*. A. $\text{Mn}_2\text{AsO}_4\text{Cl}$ (*Manganchlorarsenowagnerit*). — Bildet sich beim Schmelzen von überschüssigem MnCl_2 mit Ammoniumarsenat. — Kristalle von der Form des Wagnerits; lös. in HNO_3 . LECHARTIER (*Compt. rend.* 65, (1867) 172).

B. $\text{Mn}_2\text{AsO}_4\text{Br}$. (*Manganbromarsenowagnerit*). — Man schmilzt sehr wenig Ammoniumarsenat mit viel MnBr_2 . Bei Ggw. von weniger MnBr_2 bildet sich gleichzeitig Apatit. — Rötlichbraune, gestreifte Prismen, oder ebenso gefärbte lange, durchsichtige Nadeln. — Lk. in verd. HNO_3 . DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 846; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 525).

C. $\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)_2\text{Br}$. (*Manganbromarsenapatit*). — Aus Ammoniumarsenat, MnBr_2 und NaBr . — Lange, zu Bündeln vereinigte, graurote Nadeln. DITTE.

		DITTE.
$3\text{MnOAs}_2\text{O}_5$	86.10	85.88
MnBr_2	13.90	14.12
$\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)_2\text{Br}$	100.00	100.00

$\beta = 90^\circ 0'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $e\{102\}$, $i\{102\}$, $o\{120\}$, $n\{230\}$, $d\{111\}$, $f\{111\}$, $g\{786\}$, $h\{786\}$. $(111):(1\bar{1}1) = 64^\circ 12'$; $(111):(11\bar{1}) = 70^\circ 39'$; $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 76^\circ 31'$. SJÖGREN. D. 3.46 bis 3.50. — Gef.: 29.81 % As_2O_5 ; 6.16 % Al_2O_3 ; 11.79 % Mn_2O_3 ; 35.71 % MnO ; 1.23 % Fe_2O_3 ; 3.76 % CaO ; 2.19 % MgO ; 11.89 % H_2O . — Der *Diadelphit* kommt in kleinen, rhomboedrischen, braunroten bis granatroten Kristallen vor; er ist leicht basisch spaltbar. $a:c = 1:0.8885$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$ vorherrschend; $c\{111\}$, $s\{111\}$. $(111):(100) = 45^\circ 44'$; $(100):(010) = 76^\circ 39'$. D. 3.30 bis 3.40. — Gef. 21.55 % As_2O_5 ; 6.39 % Al_2O_3 ; 1.01 % Fe_2O_3 ; 46.86 % MnO ; 9.66 % CaO ; 6.66 % MgO ; 13.93 % H_2O . SJÖGREN (Z. Kryst. 10, 113; J. B. 1885, 2283).

VIII. Arsen, Mangan und Molybdän. A. *Manganoarsenosomolybat*. $2MnO, 3As_2O_5, 6MoO_3, 6H_2O$. — Vgl. III, 2, 599. — Scheidet sich aus einer Lsg. des gummiartigen NH_4 -Salzes (III, 2, 608) auf Zusatz von $MnSO_4$ beim Kochen aus. — Schöne, hellorange gefärbte, oktaedrische Kristalle; unl. in Wasser. GIBBS (Ann. Chem. J. 7, (1885) 317).

			GIBBS.
$2MnO$	142	8.31	8.28
$3As_2O_5$	594	34.78	34.41
$6MoO_3$	864	50.59	
$6H_2O$	108	6.82	6.78
$2MnO, 3As_2O_5, 6MoO_3, 6H_2O$	1708	100.00	

B. *Manganarsenmolybdate*. — a) $MnO, As_2O_5, 6MoO_3, 13H_2O$. — Vgl. III, 2, 601 u. 603. — Farblose, bis 10 mm lange Kristalle des monoklinen Systems. $a:b:c = 1.12242:1:1.03199$; $\beta = 119^\circ 54'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $e\{101\}$, $m\{110\}$, $w\{111\}$. $(100):(001) = 60^\circ 6'$; $(001):(101) = 56^\circ 48'$; $(100):(110) = 45^\circ 47'$. SCHEIBE, PUFÄHL (Dissertation, Leipzig 1888; Ber. 17, (1884) 217).

b) $3MnO, As_2O_5, 18MoO_3, 86H_2O$. — Feine leicht verwitternde Nadeln von triklinem Habitus, isomorph mit dem Mg und Cd-Salz. Vgl. III, 2, 607 u. 624. PUFÄHL.

IX. *Manganvanadinarsenat*. $2MnO, 2V_2O_5, 3As_2O_5, xH_2O$. — Vgl. III, 2, 628. — Wird nach 1) der Bildungsweisen auf S. 628 dargestellt. — Kleine, purpurrote Kristalle des rhombischen Systems. Es wurden beobachtet: $\{110\}$, $\{100\}$, $\{101\}$, $\{001\}$. Die Kristalle sind tafelförmig nach $\{001\}$. Sie verwittern augenblicklich an der Luft. Es konnten daher weder Winkelmessungen noch Wasserbestimmungen ausgeführt werden. — Die Analyse ergab: $MnO:V_2O_5:As_2O_5 = 2.06:2:2.94$. FERNANDEZ (Ber. 17, (1884) 1632; Dissertation, Halle 1886).

Fritz Ephraim.

wird. Das Sb gehörte damals zu den am besten untersuchten Elementen, ein Vorzug, den es hauptsächlich der ausgedehnten medizinischen — häufig mißbräuchlichen — Verwendung seiner Präparate verdankte. Diese dauerte bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts. KOPF (*Geschichte der Chemie* 4, 99 ff.). — Durch PROUST und besonders durch BRAZZIUS wurden die Oxydationsstufen des Sb ermittelt. Der Antimonwasserstoff wurde fast gleichzeitig von L. THOMPSON und PFAFF entdeckt. — Weiteres über die Geschichte der einzelnen Verbb. vgl. bei diesen.

B. Vorkommen. — a) *In Mineralien.* — 1. *Gediegen.* — Ziemlich selten, meist in geringer Menge, bei Andreasberg, Przibram, Sala, Allemont, in South Ham in Ost-Canada, in Neu-Braunschweig, G. F. KUNZ (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 30, 275; *J. B.* 1886, 2222), in Huasco (Chili), in Scottie Creek, (Britisch Columbien), HOFFMANN (*Z. Kryst.* 41, 406; *C.-B.* 1906, I, 266). In größerer Menge in Queensland, Mc. IVOR (*Chem. N.* 57, (1888) 64).

2. *Als Oxyd.* — Als Sb_2O_3 den Senarmontit bzw. die Antimonblüte (Weißspiesglanzerz, Valentinit) bildend; als Sb_2O_4 Antimonocker (Cervantit) genannt.

3. *In Form von Salzen des Sb_2O_3 , Sb_2O_4 und des Sb_2O_5 .* — Als Romeit, $Ca(SbO_3)_2$, als Calciumantimonat, $Ca_2Sb_4O_{13}$, RUMPF u. ULLICK (*Ber. Wien. Akad.* 61, 365; *Jahrb. Miner.* 1870, 355; *J. B.* 1870, 1271), als Thrombolit, $Cu_2(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O$; als Rivotit, einem CO_2 -haltigen Kupferantimonat; als Corongit, einem Pb-Ag-Antimonit; als Partzit, einem Cu-Pb-Ag-Antimonit; als Monimolith, $(Pb, Fe, Mn)_2(SbO_4)_2$; als Blindheimit (Bleinere), $Pb_2Sb_4O_{12} \cdot nH_2O$; als Atopit, $(Ca, Na, Fe, Mn)_2Sb_2O_7$; als Manganostibiit, $Mn_2(Mn_2O_7)((Sb, As)O_4)_2$; als Hämatostibiit, $(Mn, Fe)_2((Mn, Fe)_2O_7)(SbO_4)_2$; als Barcenit, einem Hg-Ca-Antimonat; als Hg-Cu-Antimonat, DOMEYKO (*Compt. rend.* 35, 50; *J. B.* 1852, 887); als Nadorit, $PbSbO_3Cl$.

4. *Als Sulfid oder Oxysulfid.* — Antimonglanz (Antimonit), Sb_2S_3 ist das wichtigste Antimonerz; Rotspießglanzerz, (Antimonblende, Pyrostibiit) besteht aus Sb_2OS_2 .

5. *In Form von Sulfosalzen.* — Mit Ag als dunkles Rotgültigerz (Pyrargyrit, Antimon-silberblende) und als Feuerblende (Pyrostilpmit), Ag_3SbS_4 ; als Miargyrit (Silberantimonglanz) $AgSbS_3$; Melanglanz (Stephanit, Sprödglaserz), $Ag_{10}Sb_2S_9$; Polyargyrit $Ag_4Sb_2S_{15}$. — Mit Cu als Kupferantimonglanz (Wolfsbergit), $Cu_2Sb_2S_4$; Guejarit, $Cu_2Sb_2S_7$; Famatinit, Cu_2SbS_4 . — Mit Cu und Ag als Polybasit $(Ag, Cu)_{10}(Sb, As)_2S_{13}$. — Mit Pb als Zinkenit (Bleiantimonglanz) $PbSb_2S_4$; Boulangerit, $Pb_2Sb_2S_6$; Jamesonit, $Pb_2Sb_2S_5$; Domingit, $Pb_2Sb_4S_9$; Semseyit, $Pb_7Sb_6S_{18}$; Plagionit, $Pb_6Sb_5S_{17}$; Meneghinit, $Pb_4Sb_2S_7$; Geokronit, $Pb_4Sb_2S_8$; Kilbrickenit, $Pb_6Sb_2S_9$; Epiboulangerit, $Pb_3Sb_2S_8$. — Mit Pb und Ag als Diaphorit und Freieslebenit (Schilfglaserz), $(Pb, Ag)_2Sb_4S_{11}$; Brogniartit, $(Ag, Pb)Sb_2S_5$. — Mit Pb und Cu als Bournonit, $PbCuSbS_4$. — Mit Fe als Berthierit, $FeSb_2S_4$. — Mit Fe, Ag und Cu als Stylopyrit, $Fe(Cu, Ag)_2Sb_2S_9$; — Mit Fe, Ag, Pb, Cu und Mn als Dürrfeldtit; — Mit Hg als Livingstonit, $Hg_2Sb_2S_{18}$. — Mit Cu, Fe, Zn, ev. Ag, Hg, Co, Ni als Fahlerz, Zusammens. vgl. GROTH (*Tabellar. Uebers. d. Mineralien, Braunschweig*, 1889, S. 32 f.). — Mit Sn, Pb, Fe und Zn als Plumbostannit.

6. *In Verbindung mit Metallen.* — Als Breithauptit, $NiSb$; als Arsenantimonnickel (Arit), $Ni(As, Sb)$; als Antimonsilber (Discrasit) Ag_2Sb (?); als Antimonkupfer.

7. *In Mineralien der Eisenkiesgruppe.* — Als Antimonnickelkies (Ullmannit) $NiSbS$; als Korynit, $(Ni, Fe)(As, Sb)S$; Wolfachit, $(Ni, Fe)(As, S, Sb)_2$; Sperryolith, $(Pt, Rh)(As, Sb)_2$.

8. *In Silicaten.* — Der Antimonhypochlorit von BRÄUNSDORF, FFRENZEL (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 355), ist ein Sb-Fe-Silikat; der Långbanit hat annähernd die Zus. $(Mn, Fe)_2Si_4Sb_2O_{13}$, RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Erg.-Heft 1895).

9. *In verschiedenen anderen Mineralien usw.* (meist als Beimengung). — Der Stibio-tantalit von Westaustralien ist tantal- und niobsaures Antimontrioxyd; GORDER (*J. Chem. Soc.* 63, 1076; *C.-B.* 1893, II, 728); der Nagyagit (Blättererz) besitzt annähernd die Zus. $Au_2Pb_{14}Sb_3(S, Te)_{24}$, SIPÖCZ (*Tschermack's Min. Mitt.* [2] 7, 277; *Z. Kryst.* 11, 213; *J. B.* 1886, 2228); auch in einigen andere Te-Mineralien findet sich Sb, so im Schrifterz, im Weissstellur, RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Aufl. S. 20 f.), im Krennerit, SIPÖCZ. Sb vertritt zuweilen in As-Mineralien einen kleinen Teil des As, während dies dafür in Sb-Mineralien einzutreten vermag; so findet man Sb in einigen Varietäten des gediegenen As, des Leukopyrits, des Arsenkieses von Meymac, CARNOT (*Compt. rend.* 79, 479; *J. B.* 1874, 1235), von Ungarn, SCHMID (*Z. Kryst.* 11, 268; *J. B.* 1886, 2228), von Goldkronach, HILGER (*N. Jahrb. Miner.* 1899, 1, 99); des Arsennickels, SIPÖCZ, des Arsennickelkieses, des Eisenkieses in Kohlengenden Großbritanniens, CAMPBELL (*Phil. Mag.* [4] 20, 304; *J. B.* 1860, 170); von Clausthal, HAMPE (*Chem. Ztg.* 1893, 66), des Speiskobalts, des Kobaltglanzes, des Löllingits, SANDBERGER (*J. prakt. Chem.* [2] 1, 230; *Chem. N.* 21, 251; *J. B.* 1870, 1271), des Proustits, Jordanits von Nagyag, TSCHERMAK (*Min. Mitt.* 1873, 215; *Jahrb. Miner.* 1874, 188; *J. B.* 1874, 1239), des Arsenfahlerzes, des Enargits, des Arseneisensinters, des Pyrrhoarsenits, Synadelphits. — Sb wurde ferner in folgenden Sulfiden nachgewiesen: in der Zinkblende von Raibl, RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Aufl. S. 63); von Ungarn, SIPÖCZ (*Tschermack's Min. Mitt.* [2] 7, 285; *Z. Kryst.* 11, 216; *J. B.* 1886, 2230); von Mies in Böhmen, BECKE (*Tschermack's Min. Mitt.* 14, 278; *J. B.* 1894, II, 1056); vom Oberharz, HAMPE (*Chem. Ztg.* 1893, 66); im Bleiglanz von Wies-

a) *Ältere Verfahren, im Grossbetriebe wohl nicht mehr verwandt.* — 1. Man röstet gepulverten Antimonglanz, im kleinen auf einem Röstscherben, im großen im Flammofen, bei gelindem Feuer, das allmählich verstärkt wird, ohne daß Schmelzung eintreten soll unter beständigem Umrühren; zur Vermeidung des Zusammensinterns kann man $\frac{1}{2}$ T Kohlenstaub hinzufügen. Hierbei entweicht der S als SO_2 und es hinterbleibt ein Gemenge von Sb_2O_3 mit wenig (ca. $\frac{1}{6}$, GRIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 136)) Sb_2S_3 und sehr geringen Mengen unzersetzt gebliebenem Sb_2S_3 (*Calx Antimonii grisea* oder *Cinis Antimonii*). Das Röstgut wird mit $\frac{1}{2}$ T. Weinstein oder mit 1 T. Kohle und $\frac{1}{2}$ T. K_2CO_3 , oder auch mit Kohlepulver, das mit einer Na_2CO_3 -Lsg. getränkt ist, im bedeckten Tiegel bei schwacher Glühhitze geschmolzen, und schließlich in einen erwärmten, mit Talg überzogenen, gelinde zu klopfenden „Gießpuckel“ ausgegossen, in welchem das Metall unter der Schlacke erstarrt. Diese Schlacke enthält Alkalikarbonat, Alkalisulfantimonit und Kohle. — 2. Man erhitzt 8 T. Antimonsulfid mit 6 T. Weinstein in einem Tiegel fast zum Glühen und fügt dann noch 2 bis 3 T. KNO_3 hinzu, bis die M. vollständig flüssig geworden ist. Auch kann man das Gemenge von 8 T. Sb_2S_3 , 6 T. Weinstein und 3 T. KNO_3 in einen im Ofen befindlichen, glühenden Tiegel eintragen und kurze Zeit bis zur Dünflüssigkeit erhitzen. Dieser Vorgang beruht auf der Reduktion des K_2O durch die Kohle und weiterhin auf der Reduktion des Sb_2S_3 durch das K zu Sb, etwa nach: $5\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{K}_2\text{O} + 6\text{C} = 3\text{K}_4\text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{Sb} + 6\text{CO}$; demgemäß werden nur 29.15% des Sb als Metall erhalten, was mit der Erfahrung (27%) übereinstimmt. Läßt man aber den Zusatz von KNO_3 fort, so erhält man nach Liebig aus 100 T. Sb_2S_3 45 T. Sb. — 3. Acht T. Sb_2S_3 werden mit 8 T. wasserfreiem Na_2CO_3 und 1 T. Kohle in einem irdenen Tiegel unter Umrühren mit einem Holzstab geschmolzen, bis die M. ruhig fließt und hierauf ausgegossen. Ausbeute: 71%. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 36, (1843) 277; 38, (1844) 158). Es sind hierbei auf 1 Mol. Sb_2S_3 etwas mehr als 3 Mol. Na_2CO_3 und genügend Kohle zu verwenden, um das zur Entziehung sämtlichen Schwefels notwendige Na freizumachen: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{C} = 2\text{Sb} + 3\text{Na}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 + 3\text{CO}$. Man muß lange schmelzen, wobei die Masse leicht übersteigt und auch Sb verbrennt; man erhält nur 66% Sb, mit den Metallen verunreinigt, welche das Sb_2S_3 enthielt. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 120). — 4. Man erhitzt Sb_2S_3 in einem sehr gut bedeckten Tiegel mit höchstens 45% Eisenfeile oder Eisennägeln bis zum heftigsten Glühen und läßt erkalten. Das Fe entzieht dem Sb_2S_3 den S schon bei schwacher Glühhitze; die hohe Temp. ist notwendig, um das FeS zu schmelzen, wobei jedoch Sb verbrennen kann, falls der Tiegel nicht gut bedeckt ist. Zusatz von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 erleichtert die Schmelzung, weil hierdurch Sulfoferrite entstehen, die leichter schmelzen, als FeS. Man fügt z. B. zu 100 T. Sb_2S_3 und 33 T. Fe, wenn der Tiegelinhalt heftig glüht. 22 T. KNO_3 ; oder zu 100 T. Sb_2S_3 und 47 T. Fe 6 T. KNO_3 ; oder man schmilzt ein Gemenge von 100 T. Sb_2S_3 und 42 T. Fe mit 10 bis 50 T. K_2CO_3 und 2 bis 5 T. Kohle; am vorteilhaftesten fand BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [2] 25, (1824) 379) 100 T. Sb_2S_3 , 55 bis 60 T. Hammerschlag, 45 T. K_2CO_3 und 10 T. Kohle, wobei 69 T. Sb erhalten werden. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 120) gibt dieser Methode den Vorzug, doch liefert auch sie aus Pb-haltigem Sb_2S_3 ein bleihaltiges Sb. LIEBIG (*Ann.* 22, (1837) 62). — 100 T. Sb_2S_3 , 42 T. Fe, 10 T. Na_2SO_4 und $2\frac{1}{2}$ T. Kohle liefern 60 bis 64 T. Antimon. LIEBIG (*Handwörterbuch*). — Die nach 2) erhaltene Schlacke liefert beim Schmelzen mit Fe noch ziemlich viel Sb. — 5. Man schmilzt 1 T. Sb_2S_3 mit 2 T. wasserfreiem $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ unter einer Decke von KCN. Hierbei entsteht ein Regulus von 72% des Gewichts, der etwa 3% Fe enthält. LEVOL (*Dingl.* 140, (1856) 366).

Das nach 1), 2) und 3) erhaltene Sb, der „*Regulus Antimonii simplex s. vulgaris*“, welcher, im „Gießpuckel“ erstarrt, auf der oberen Fläche ein sternförmiges Gefüge zeigt, und deshalb „*Regulus Antimonii stellatus*“ genannt wurde, kann S, K, Pb, Fe, Cu und As enthalten. Das nach 4) bereitete Sb, „*Regulus Antimonii martialis*“, enthält viel Fe, besonders wenn dies im Ueberschuß angewandt wurde.

b) *Neuere, im Grossbetriebe verwendbare Methoden.* a) *Aus Antimonglanz durch Reduktion mit Eisen.* 1. *Vorbereitung des Antimonglanzes.* — Derselbe wird auf vielen Werken zunächst aus der begleitenden, strengflüssigeren Gangart ausgeschmolzen, „gesaigert“. Hierzu eignen sich nur ziemlich reiche Erze, wenn nicht die Saigerrückstände, welche bis zu 20% Sb enthalten, ihrerseits weiter verarbeitet werden können (vgl. Darst. 2). HELM-ACKER (*Wagners Jahresh.* 1883, 207; *Berg.-hüttenm. Ztg.* 1883, 1, 44, 145, 172). Das ausgesaigerte Antimonsulfid heißt „*Antimonium crudum*“. — Erze, welche über 90% Sb_2S_3 enthalten, heißen „*Stuffererze*“; sie werden nicht gesaigert. Die „*Saigererze*“ führen 45 bis 90% Sb_2S_3 ; die „*Schmelzerze*“, ein Handwörterbuch, enthalten 45 bis 90% Sb_2S_3 , können aber wegen ihres kleineren Korr. Die ärmeren Erze heißen „*Wascherze*“. HERING (*Dingl.* 18, 255).

2. *Ausführung des Ve*

nglanz wird durch

Stunde mit $1\frac{1}{2}$ T. Na_2CO_3 und schließlich nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels noch ein drittes Mal mit 1 T. Na_2CO_3 . Man erhält so 15 T. reines Sb. LIXIEG (*Ann.* 19, (1836) 22). Die beigemengten Metalle werden auf diese Weise in Sulfide übergeführt, die mit Na_2S verbunden in die Schlacke gehen. Man nahm früher an, daß sich das Pb auf diese Weise nicht beseitigen lasse, doch ist dies nach ORRO (*Graham-Otto*, 5. Aufl. II, 543) doch der Fall, wenn man für innige Mischung der geschmolzenen Körper sorgt. Das As geht z. T. als Natriumarsenat in die Schlacke. — Fällt Kohle in den Tiegel, so reduziert diese das gebildete Natriumarsenat zu As, welches dann wieder das Sb verunreinigen würde. Man kann daher auch keinen Graphittiegel anwenden, welcher Na reduzieren würde, welches sich dem Sb beimengen müßte. ANTON (*Repert.* 59, 240). Ist das Sb reich an Fe, so muß beim ersten Schmelzen eine größere Menge Sb_2S_3 zugesetzt werden, etwa auf 16 T. Sb, 4 T. Sb_2S_3 und 4 T. Na_2CO_3 , und der Verlust an Sb ist hier größer; jedoch läßt sich das As nicht durch Na_2CO_3 ausziehen, solange nicht das Fe entfernt ist. LIXIEG (*Ann.* 22, (1837) 58; *Handwörterb.* 1, 416); vgl. auch BUCHNER (*Repert.* 58, 267). Ist das zu reinigende Sb frei von Fe, so müssen 2% FeS zugesetzt werden; das FeS scheint mit dem As eine dem Arsenkies ähnliche Verb. einzugehen. BENSCH (*Ann.* 63, (1847) 273; *C.-B.* 1847, 907). — Nach SCHILL (*Ann.* 104, (1857) 223) fügt man während der dritten Schmelzung kleine Stückchen NaNO_3 hinzu und rührt mit einem irdenen Stabe um; es bildet sich wenig Natriumantimonat, das etwa vorhandenes As zu As_2O_3 oxydiert, welches als Na-Salz in die Schlacke geht. — Ist nur S vorhanden, so schmilzt man mit K_2CO_3 ; K, S und As werden durch Schmelzen mit NaNO_3 , S, As, K und Fe (nach BERZELIUS) durch Schmelzen mit Sb_2O_3 entfernt. — 3. Man reduziert SbOCl , bzw. das daraus dargestellte Sb_2O_3 mit Kohle unter Zusatz von Alkali. ARTUS (*J. prakt. Chem.* 8, (1836) 127). Nach ARTUS digeriert man 1 T. fein gepulverten Spießglanz mit 2 T. NaCl , 3 T. konz. H_2SO_4 und 2 T. W. acht Stunden lang, mischt die Flüssigkeit mit soviel W., als ohne bleibende Fällung möglich ist, filtriert, fällt durch mehr W. das Oxychlorid, wäscht dieses aus und schmilzt 100 T. desselben mit 80 T. wasserfreiem Na_2CO_3 und 20 T. Kohlenpulver 15 bis 20 Minuten lang; so werden 61 T. reines Sb erhalten. — Oder man stellt aus dem Antimonoxychlorid mittels Na_2CO_3 -Lsg. Sb_2O_3 dar und reduziert dieses im H-Strom. POPPER (*Ann.* 233, (1886) 154). WITTSTEIN (*Ann.* 60, (1846) 216) erhitzt ein Gemenge von Sb_2O_3 mit 12 T. Kohle unter einer Kochsalzdecke langsam zum Schmelzen. — 4. Man geht vom Kaliumantimonyltartrat aus, welches durch wiederholtes Umkristallisieren zu reinigen ist; nach MARTIUS sind große Kristalle desselben zuweilen As-haltig. Man verkohlt es und verbrennt die überschüssige Kohle durch kleine Mengen von hineingeworfenem KNO_3 . Ein etwaiger K-Gehalt des Sb wird durch Behandlung mit W. oder durch Schmelzen mit Sb_2O_3 entfernt. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 516; *J. prakt. Chem.* 18, (1839) 449). — Oder man bereitet aus Kaliumantimonyltartrat durch Schmelzen mit KNO_3 und Zusatz von KOH lösliches Kaliumantimonat, fällt aus dessen Lsg. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ durch NaCl , wäscht dieses aus, zersetzt es mit HNO_3 und reduziert das Sb_2O_3 durch Glühen in einem mit Kohle ausgefütterten Porzellantiegel. DEXTER (*Pogg.* 100, (1857) 563). — 5. Man elektrolysiert eine Sulfantimonitlsg., die man durch Behandeln von reinem SbCl_3 mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ darstellt. CLASSEN (*Ber.* 14, (1881) 1629); BONGARTZ (*Ber.* 16, (1883) 1944). Oder man schaltet als Anode ein Bad von SbCl_3 ein, während als Kathode Pb oder ein anderer guter Leiter dient. ALZUGARAY (*Engl. Pat.* 15713 v. 1. 9. 1892; *J. Soc. Chem. Ind.* 12, 931; *C.-B.* 1894, I, 616).

β) Reinigung nur von Arsen. — 1. Man mengt 4 T. gepulvertes Sb mit 5 T. Salpeter und 2 T. entwäss. Na_2CO_3 und trägt das Gemenge in einen glühenden Tiegel ein, in welchem eine ruhige Verbrennung erfolgt. Ist diese beendet, so drückt man den verbleibenden Rest zusammen, erhitzt ihn eine halbe Stunde stärker, so daß er breiartig wird, aber nicht schmilzt und drückt ihn dabei zusammen, so oft er sich infolge von Gasentw. ausgedehnt hat. Hierauf nimmt man die M. in noch glühendem, weichem Zustande mit dem Spatel heraus, kocht sie nach dem Pulvern einige Zeit unter Umrühren mit W., gießt dieses nebst dem feinen Pulver ab, zerdrückt das gröbere mit dem Pistill und kocht es mit frischem Wasser. Sodann mengt man beide Flüssigkeiten mit ihren Bodensätzen und befreit das Unlös. durch wiederholtes Absitzenlassen und Dekantieren, zuletzt durch Filtrieren und Auswaschen von der alkal. Fl., welche Alkaliarsenat und nur sehr wenig -antimonat enthält. Ist das gewaschene Kaliumantimonat nicht weiß, sondern gelb, so enthält es Pb, welches sich durch HNO_3 nicht entziehen läßt.

2. Man schmilzt es mit der Hälfte Kaliumantimonyltartrat bei mäßiger Glühhitze, stößt das erhaltene K-haltige Sb und entfernt den K-Gehalt durch Behandeln mit H_2O . HLEB (*Pogg.* 27, (1832) 628; auch *Ann.* 5, (1833) 628). — Oder man verwendet KNO_3 , da es durch B. die Genauigkeit des Verfahrens beeinträchtigt. MEYER empfiehlt KNO_3 und NaNO_3 .

folgende Antimonarten als besondere Modifikationen angesehen werden, ohne daß dies bisher einwandfrei bewiesen wurde: 6. Ein gleichfalls *scheinbar amorphes* Sb, welches durch Destillation von gewöhnlichem Sb im N-Strom erhalten wird und einen höheren Schmp. als das gewöhnliche haben soll. — 7. Die *mattschwarzen Antimonflecken*, von denen es noch zweifelhaft ist, ob sie eine besondere Modifikation des Sb darstellen, oder ob sie, analog den braunen As-Flecken, RETGERS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 403 u. 435) aus einer Verb. von Sb und H bestehen. — 8. Das aus Sb-Lsgg. durch Zn, Fe, Al, Sn und andere Metalle *gefällte Sb*, welches als feines, schwarzes Pulver beschrieben wird (vielleicht identisch mit 2.).

Uebersicht: a) Rhomboedrisches Antimon, S. 652. — b) Schwarzes, S. 654. — c) Gelbes, S. 655. — d) Kolloidales, S. 655. — e) Explosives, S. 655. — f) Andere Modifikationen, S. 658.

a) *Rhomboedrisches Antimon.* — *Aeusseres.* — Zinnweißes, lebhaft glänzendes Metall, von kristallinischer, blättriger oder körniger Struktur. — Trigonal; (wahrscheinlich ditrigonal skalenödrisch.) $\alpha = 86^\circ 58'$. ($a : c = 1 : 1.3236$). LASPEYRES (*Z. d. d. geol. Ges.* 27, (1875) 574). Natürliche Kristalle zeigen die Formen $r\{100\}$, $c\{111\}$, $z\{211\}$, meist Viellinge mit $e\{110\}$ als Zwillingsene. Aus dem Schmelzfluß grobkristallinische Aggregate. Sublimierte Kristalle zeigen nach KAHLBAUM (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 292) $c\{111\}$, $s\{111\}$, $r\{100\}$, $\rho\{311\}$. $(100) : (010) = 92^\circ 53'$; $(100) : (111) = 56^\circ 48'$; $(211) : (111) = 20^\circ 55'$; $(111) : (111) = 71^\circ 53'$. Spaltbar sehr vollkommen nach c , ziemlich vollkommen nach e , deutlich nach s , unvollkommen nach d . Häufig Zwillingslamellen nach $\{110\}$. Brechungsindex: HORN (*N. Jahrb. Miner.* 1898, Beil. Bd. 12, 269); GROTH (*Chem. Kryst.* I, 20). — Nicht sehr hart, (Härte 3, RYDBERG (*Z. physik. Chem.* 33, (1900) 353)) spröde und leicht zu pulvern. Das Pulver ist von dunklerer Farbe, nimmt aber bei starkem Druck den ursprünglichen Glanz wieder an. SPRING (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 186). Das Aussehen des Bruches wechselt mit der Reinheit und der Geschwindigkeit der Abkühlung; langsam erstarrtes und reines Sb zeigt einen blättrigen Bruch, rasch erstarrtes einen körnigen. — Das durch Elektrolyse von Lsgg. von $SbCl_3$ erhaltene Sb, LUCKOW (*Z. anal. Chem.* 19, (1880) 12), oder das aus Sulfantimonitlsgg. elektrolytisch dargestellte, CLASSEN (*Ber.* 14, (1881) 1629; 18, (1885) 1104; 27, (1894) 2074), BORCHERS (*Chem. Ztg.* 1887, 1021), stellt je nach der Konz. der betreffenden Lsg., je nach der Stromdichte und je nach der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche einen metallglänzenden, hell- bis dunkelgrauen Ueberzug, einen pulverförmigen Nd. oder glänzende Metallschuppen dar. LUCKOW. Das als sog. „Elektrolyt-Antimon“ in den Handel kommende Metall, welches nach dem Verfahren von SIEMENS u. HALSKE, vgl. S. 649, dargestellt ist, bildet dünne, graue Platten von kristallinischem, silberweißem Bruch, ist sehr spröde und auf der Elektrolytseite von knolligem Aussehen. Es enthält 99.69% Sb und kann durch Umschmelzen auf 99.987% angereichert werden. ENGELHARD (*Z. Elektrochem.* 2, 524; *J. B.* 1896, 401). — Aus Antimonylkaliumtartratlsgg. wird das Sb durch den elektrischen Strom regulinisch niedergeschlagen. LUCKOW. Aus mit Weinsäure versetzten alkal. Sulfantimonitlsgg. elektrolytisch reduziert, bildet es einen an einer matten Platinerschale, NEUMANN (*Theorie und Praxis der Elektrolyse, Halle* 1897, S. 146), fest anhängenden, silberglänzenden Ueberzug. Geringe Beimengungen von Fe bewirken aber, daß derselbe schwarz und bröckelig wird. COHEN u. RINGER (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 9). — Das aus Sb^{III} -Lsgg. durch gewisse Metalle, wie Zn, Fe, Sn, Al niedergeschlagene Sb stellt ein feines, schwarzes Pulver dar. Zn, das mit Asbest umwickelt ist, fällt das Sb aus einer mit insäure versetzten Lsg. von $SbCl_3$ teils kristallinisch, teils pulverförmig; letztere zeigt explosive Eigenschaften, vgl. S. 655. WARREN (*Chem. N.* '83; *Ber.* 23, (1890) 560, Ref.)

119). — Kryoskopische Konstante des geschmolzenen Sb: 1240. PÉLABON (*Compt. rend.* 142, 207; *C.-B.* 1906, I, 638).

Verdampfung. — Das mit einer Schlacke bedeckte Sb verliert bei heftiger Weißglut noch nicht $\frac{1}{10}\%$ an Gewicht; in einem H-Strome läßt es sich bei Weißglut destillieren. LIEBIG (*Handwörterbuch*). — Siedet bei gewöhnl. Druck zwischen 1090 und 1450°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 563); über 1437°, bei welcher Temp. reichliche Verdampfung stattfindet, V. MEYER u. MENSCHING (*Ann.* 240, (1887) 321; *Ber.* 20, (1887) 500, 1833); zwischen 1500 und 1700°, V. MEYER u. BILTZ (*Ber.* 22, (1889) 725; *Z. phys. Chem.* 4, (1889) 249). — Im Vakuum sublimiert es fast vollständig und das Sublimat bildet eine schön glitzernde, kristallinische Kruste. SCHULLER (*Wied. Ann.* 18, (1883) 321); verflüchtigt sich im Vakuum in erheblicher Menge bei 292°, DEMARCAY (*Compt. rend.* 95, (1882) 183). Die Verflüchtigung im Vakuum ist nach 14-stündigem Erhitzen auf 292° ziemlich deutlich, bei 1½-stündigem Erhitzen auf 290° gerade noch als metallisches Sublimat bemerklich, ein stärkerer Beschlag wurde erst durch allmähliche Steigerung der Temp. auf 350° erzielt, KRAFFT u. BERGFELD (*Ber.* 38, (1905) 258). Im Vakuum des Kathodenlichtes ist es bei 670° spurenweise flüchtig, destilliert langsam bei 762°, lebhaft bei 775 bis 780°. KRAFFT (*Ber.* 36, (1903) 1704). — Auch bei gewöhnl. Druck scheint es etwas flüchtig zu sein, da Silberfolie im Exsikkator neben Sb nach Monaten angegriffen wird. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* 57, 90; *C.-B.* 1906, II, 1754). — Ueber Dampfdichte vgl. S. 662.

Elektrische Eigenschaften. — Leitfähigkeit für die Elektrizität 4.29 bei 18.7° ($\text{Ag} = 100$). MATHIESSEN. Magnetisierungszahl $k = -2,28 \cdot 10^{-6}$ in Pulverform; $-31,1 \cdot 10^{-6}$ kompakt. MEYER (*Wied. Ann.* 68, (1899) 324).

b) **Schwarzes Antimon.** — Entdeckt von STOCK u. SIEBERT (*Ber.* 38, (1905) 3837). — **Bildung:** 1. Durch Umwandlung aus der gelben Form. — 2. Durch Einw. von O oder Luft auf flüss. SbH_3 bei Temp. über -90° . — 3. Durch schnelle Abkühlung der Dämpfe der gewöhnl. Form. — 4. Durch Reduktion einer Lsg. von SbCl_3 mit Al (vgl. auch BÖTTGER (*Z. physik. Ver. Frankfurt* 1878/9, 16). — 5. Durch Zers. von Antimonmagnesium mit HCl oder von Antimonnatrium mit H_2O (vgl. auch LEBEAU (*Compt. rend.* 134, (1902) 231, 284). — Nach 4) und 5) stets mit der gewöhnl. Modifikation untermischt. STOCK u. SIEBERT.

Darstellung. — 1. Ein mit einem Platindraht umwickeltes Porzellanrohr wird mit einem Belag von gewöhnl. Sb versehen und in ein Kölbchen eingeführt, welches nach dem Evakuieren mit SbH_3 gefüllt wird und dann von außen durch flüss. Luft gekühlt wird. Mittels einer Akkumulatoren-batterie kann der Platindraht beliebig erhitzt werden. Man erwärmt nun zunächst auf 160 bis 170°, wobei der SbH_3 zersetzt wird, saugt den entstandenen H ab und erhitzt nun im Vakuum auf höhere Temp., worauf, wenn das Vakuum absolut ist, bei 300° das Sb von dem Porzellanrohr fortsublimiert und sich als schwarzer Beschlag an dem durch flüssige Luft gekühlten Kölbchen ansetzt. — 2. Man leitet durch flüss. SbH_3 bei -0° in möglichst kleinen Blasen Sauerstoff, befreit nach dem Verdampfen des SbH_3 das sammetschwarze Pulver durch Behandeln mit HCl von Oxyd, wäscht mit A. und Ae. und trocknet im Vakuum.

Eigenschaften. — Wahrscheinlich amorphes, rein schwarzes Pulver, leichter flüchtig als die gewöhnl. Modifikation, da beim Erhitzen der letzteren im luftleeren Glasrohr zuerst ein dünner Spiegel der schwarzen Form auftritt und sich später zwischen diesem und dem Sb ein Spiegel der gewöhnl. Form ansetzt. D. 5.3. Chemisch aktiver als die metallische Form, oxydiert sich bereits bei niedriger Temp. Luft, ist, nach 2) darge-

lich 19.6 cal. fanden COHEN u. STRENGERS als Unterschied der Reaktionswärme von je 1 g explosivem und nicht explosivem Sb mit in CS_2 gelöstem Br. — Die Potentialdifferenz einer Kette von: Gewöhl. Sb / Sb-Lsg. von 18% / explos. Sb, letzteres als negat. Pol, beträgt 19.4 Millivolt. COHEN u. STRENGERS. — Die Temp. bei der Explosion kann bis auf 240° steigen. BÖTTGER.

Eigenschaften des aus SbBr_3 - und SbJ_3 -Lsg. Gewonnenen. — Das aus SbBr_3 -Lsg. gewonnene ist matter als das aus SbCl_3 -Lsg. dargestellte und weniger fest. Es explodiert beim Erhitzen auf etwa 160° ; erwärmt man es auf 121° und berührt es dann mit einem rotglühenden Draht, so tritt ebenfalls Explosion ein. Diese unterbleibt, wenn der Draht kalt ist, sowie, wenn das kalte Metall mit einem glühenden Draht berührt wird. — D. 5.44. GORE. — Spez. Wärme zwischen -20 und -75° 0.0803, zwischen 0° und -20° 0.0565, zwischen 0° und 33° 0.0588; PERBAL u. JAHN. — Es enthält 18 bis 22% einer Mischung von SbBr_3 und HBr . Beim Aufbewahren erleidet es allmählich Umwandlung. GORE. — Das aus SbJ_3 erhaltene ist grau, weniger glänzend, schuppig und ziemlich leicht zerreiblich. Es zeigt die explosiven Eigenschaften in geringerem Maße; die Explosion erfolgt bei Erhitzen auf 170° oder wenn das auf 170° erhitzte Metall mit einem glühenden Drahte geritzt wird. — D. 5.25. — Enthält etwa 22% SbJ_3 und HJ . Nimmt im Sonnenlichte eine rötlichbraune Farbe an. Verliert bei der Aufbewahrung gleichfalls seine explosiven Eigenschaften. GORE. — Daß sich aus SbFl_3 kein explosives Sb gewinnen läßt, wurde bereits S. 656 erwähnt.

Ueber Vorlesungsversuche mit explosivem Sb vgl. COHEN u. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 168).

f) *Andere, nicht sicher festgelegte Modifikationen.* — Von diesen, vgl. S. 652, ist hier nur noch zu erwähnen die Modifikation von HÉRARD (*Compt. rend.* 107, 420; *J. B.* 1888, 530). Sie entsteht durch Erhitzen des Sb im N-Strome auf Dunkelrotglut und bildet ein Pulver, welches u. Mk. aus kleinen, rosenkranzartig gruppierten Kügelchen besteht. D.° 6.22. Schmilzt erst (? vgl. S. 653) gegen 614° . Enthält 98.7% Sb. — Da diese Modifikation durch Destillation des Sb im Vakuum oder in einer H-Atmosphäre nicht erhalten wird, so beruht seine B. in einer N-Atmosphäre möglicherweise auf der intermediären Entstehung eines Sb-Nitrides. HÉRARD.

E. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten gegen H , O , H_2O , H_2O_2 und O_3 .* — Mit H verbindet sich Sb auch in der Wärme nicht, sondern ist in H , wie in jedem inerten Gasstrom unverändert flüchtig. VANDELVELDE (*Bull. Acad. Belg.* [3] 30, 78; *J. B.* 1895, 625). Als Kathode bei der Elektrolyse von schwach angesäuertem W. dienend, nimmt Sb etwas H auf. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 107, (1869) 43). — An trockener Luft verändert sich kristallisiertes Sb nicht; an feuchter, besonders am Licht, SCHÖNBEIN (*Pogg.* 75, (1848) 362; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 272), wird es matt und grau, infolge von B. von Sb_2O_3 , BERZELIUS (*Schw.* 6, (1812) 144; 22, (1818) 69), von Sb_2O_3 , PROUST (*Gehl.* 5, (1805) 543; *Gilb.* 25, (1806) 186). War das Sb durch Reduktion mit Weinstein erhalten, also K-haltig, vgl. S. 646, 650, 651, so läuft es an der Luft an und ist namentlich gegen W. sehr empfindlich. — Beim Erhitzen in O , auch in ganz trockenem, BAKER u. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* 45, 1; *J. B.* 1888, 465) verbrennt das Sb mit hellem, glänzendem Lichte zu Oxyd. Erhitzt man es an der Luft bis zum Verdampfen, so verbrennt es mit lebhafter, bläulichweißer Flamme, in mäßigerer Hitze mit rötlichem Licht, ebenfalls zu Oxyd, das sich, einen dicken, weißen Rauch bildend, an kältere Körper als weißer Beschlag, *flores Antimonii argentei*, *Nix stibii*, *Spiessglansblumen*, ansetzt. Durch Metalle gefälltes Sb entzündet sich beim Trocknen an der Luft schon bei gelinder Wärme. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 414). Erhitzt man Sb auf Kohle bis zu heftigem Glühen, so dauert die Oxydation auch nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit fort; bei ruhigem Erkalten bedeckt es sich mit Nadeln von Sb_2O_3 . Wird stark glühendes Sb auf die Fläche eines schlechten Wärmeleiters gegossen, so verteilt es sich in feine Kügelchen, welche weiter brennen. Reines Sb zeigt beim Verbrennen nach LIEBIG u. CAPITAINE (*J. prakt. Chem.* 18, (1839) 449) keinen Geruch, nach WÖHLER einen vom Knoblauch ~~erweichenden~~, eigentümlichen Ge-

H_2SO_4 verwandelt beim Erwärmen unter Entw. von SO_2 in Antimonsulfat: in der Kälte ist sowohl verd. als auch konz. H_2SO_4 ohne Einwirkung.

d) *Gegen Halogene und Halogenverbindungen.* — Verbrennt lebhaft in Fluor unter B. von weißem, festem Fluorid. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 12 (1887) 523; 24, (1891) 247). — Mit Br und J vereinigt es sich gleichfalls direkt unter Wärme- und ev. Lichtentw. Vgl. SbBr_3 und SbJ_3 . — In CH_2J_2 ist es unl. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 350). — Mit Cl, auch mit völlig getrocknetem, COOPER (*J. Chem. Soc.* 43, (1883) 153) vereinigt es sich unter Feuererscheinung zu SbCl_3 , vgl. dieses. — Sb , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2S_3 und Sb_2S_5 sind gute Chlorüberträger. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 540; 35, (1887) 394). — HFl , auch sehr konz., wirkt auf Sb nicht ein. FLÜCKIGER (*Pogg.* 87, (1852) 250). — Gasförm. sowie wss. HCl jeder Konz. ist bei Luftabschluß ohne jeden Einfluß auf reines Sb, z. B. auf durch Sn gefälltes, auch beim Erwärmen; GMELIN (5. Aufl. dieses Handb. II, 735); an der Luft findet jedoch B. von SbCl_3 statt in einer dem gelösten O proportionalen Menge, ohne daß dabei H frei wird. DITTE u. METZNER (*Compt. rend.* 115, (1893) 936). Durch Fe abgeschiedenes Sb wird von verd. HCl an der Luft nicht unerheblich gelöst. W. L. CLASEN (*J. prakt. Chem.* 92, (1864) 477); THIELE (*Ann.* 263, (1891) 361). Wenn sich das Sb des Handels teilweise in HCl löst, so ist dies auf die Ggw. löslicher Verunreinigungen, wie Sb_2S_3 , zurückzuführen. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* [2] 3, (1816) 376); v. D. PLANITZ (*Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 69). — Königswasser löst zu SbCl_3 und SbCl_5 , vgl. übrigens S. 659, HCl , die nur mit sehr wenig HNO_3 versetzt ist, löst das Metall bei Luftzutritt und mäßiger Wärme (etwa 30°) allmählich vollständig. COOKE (*Proc. Am. Acad.* 13, (1877) 18). Bei Anwendung von passenden Mengen HNO_3 kann man es vollständig in SbCl_3 überführen. ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* [2] 4, (1817) 165). — NOCl wirkt schon bei gewöhnl. Temp. unter B. von SbCl_3 und einer Doppelverb. $\text{SbCl}_3, \text{NOCl}$. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* 59, 655; C.-B. 1891, II, 524). — Erhitzt man Sb mit Chlorsulfonsäure, so destilliert etwas SbCl_3 über, hauptsächlich entsteht aber eine weiße, nicht flüchtige Sb-Verb. — SO_2Cl_2 reagiert schon in der Kälte nach: $2\text{Sb} + 3\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{SO}_2$. Von Pyrosulfurylchlorid wird es gleichfalls lebhaft angegriffen, vermutlich nach: $2\text{Sb} + 3\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{SO}_3$; in der Retorte bleibt Antimonsulfat zurück. Mit SOCl_2 reagiert es nach: $6\text{Sb} + 6\text{SOCl}_2 = 4\text{SbCl}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2$. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* 15, (1882) 419 u. 1737; 16, (1883) 482 u. 1625).

e) *Gegen B, P, As, Si und deren Verbindungen.* — Wird von B nicht angegriffen, MOISSAN (*Compt. rend.* 114, (1892) 619). Vereinigt sich in geschmolzenem Zustande leicht mit Phosphor. PELLETIER. Mit Si ist eine Verb. darstellbar. VIGOUROUX (*Compt. rend.* 123, 115; J. B. 1895, 478). — P_2O_3 (2.13 g) gibt bei sechsstündigem Erhitzen mit Sb (15.1 g) auf 290° 96 % der Theorie an Sb_2O_3 . — As_2O_3 (1.81 g) mit Sb (5.5 g) auf 360° erhitzt, ergibt zu mehr als 90 % Sb_2O_3 nach: $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2$. — P_2S_3 (1.24 g) und Sb (3.52 g) reagieren nach neunstündigem Erhitzen auf 325° fast quantitativ nach der analogen Gleichung. — As_2S_3 (3 g) und Sb (8 g) reagieren bei 360° ebenso zu mehr als 90 %. — AsCl_3 (2.83 g) und Sb (4.8 g) geben nach sechstündigem Erhitzen auf 200° zu 97 % der Theorie SbCl_3 . — PCl_3 (2.74 g) und Sb (6.4 g) setzen sich bei 200° quantitativ um. KRAFFT u. NEUMANN (*Ber.* 34, (1901) 565). — Erwärmt man Sb im geschlossenen Rohr mit PCl_3 auf 160° , so geht es unter Abscheidung von amorphem P in SbCl_3 über. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 425). — PCl_5 gibt sehr leicht schon bei niedriger Temp. SbCl_3 und PCl_3 . BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 12).

f) *Gegen Metalle und deren Verbindungen.* — Legiert und verbindet sich mit vielen Metallen, vgl. bei den Alkalimetallen reagiert es in

dann größere Mengen Sb erforderlich. — Therapeutisch werden Sb-Verbindungen (Brechweinstein, Goldschwefel, Kermes) hauptsächlich als Brechmittel und Expektorantien, ferner auch innerlich bei Hautkrankheiten gegeben. (Z. T. nach SCHMIEDEBERG, *Pharmakologie*, 5. Aufl., Leipzig 1906).

H. Analytisches. I. Qualitatives. — Ueber das Verhalten des Sb_2O_3 und der Antimonite vgl. S. 683 und S. 685. — Ueber den mikrochemischen Nachweis, BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 163). — Ueber Verhalten des SbH_3 , besonders gegen AgNO_3 , CuSO_4 und Hg-Verbb. (vgl. Verhalten des AsH_3 gegen diese Reagentien, S. 437, 438), S. 675, 676. — Ueber die MARSH'sche Probe beim Sb vgl. S. 671, 672. Ueber den „Antimonspiegel“ und die „Antimonflecken“ vgl. unten.

Unterschied des Antimonspiegels vom Arsenspiegel. — Der As-Spiegel ist dunkler als der Sb-Spiegel. — Erhitzt man einen Sb-Spiegel, während H darüber streicht, so schmilzt er zu kleinen, glänzenden, mit der Lupe wahrnehmbaren Metallkugeln und verflüchtigt sich erst bei ziemlich hoher Temp., — viel schwerer als ein As-Spiegel, — ohne daß der entweichende H knoblauchartig riecht. WÖHLER. — Beim Erhitzen im Luftstrom geht er in amorphes Sb_2O_3 über. — Leitet man über den Spiegel unter Erwärmen H_2S , so verwandelt er sich in rotes resp. schwarzes Sb_2S_3 , welches in einem Strome von HCl-Gas verschwindet, wobei dieser Strom beim Einleiten in W. an dies Sb abgibt. FRESSENIUS (*Qualit. Anal.* 16. Aufl., S. 237).

Antimonflecken. — Die Antimonflecken sind in der Mitte tiefschwarz, matt, in den äußeren Teilen grau. Sehr schwache Flecken sind glänzend, dunkel graphitartig; nur an ihrer Peripherie zeigt sich eine bräunlich-graue Färbung, OTTO (*Ausmitt. der Gifte*, 6. Aufl., S. 182). — Enthielt das Gas AsH_3 , so ist der Flecken in der Mitte schwarz, am Rande braun. BRETT (*Phil. Mag. J.* 21, (1842) 405). — Eine Sb-haltige As-Lsg. gibt anfangs vorwiegend As-Flecken. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 70, (1852) 14). — Eine Legierung von 5000 T. Zn auf 1 T. Sb gibt bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 ein Gas, das noch starke Flecken liefert, bei 11000 T. Zn erhält man noch einige deutliche Flecken, bei 13000 T. Zn, als Grenze, nur noch schwache. Fügt man zu Zn und H_2SO_4 0.001 g Kaliumantimonyltartrat, so entstehen noch deutliche Flecken; mit 0.0006 g erhält man kleinere, mit 0.0003 g, als Grenze, nur zwei bis drei sehr kleine Flecken. BRETT. Ueber die Natur der Sb-Flecken vgl. S. 652.

Unterschiede der Sb- und As-Flecken. — Die Sb-Flecken werden durch NaOCl , BISCHOFF, Ca(OCl)_2 , BOECKE (*Chem. N.* 41, 177; *J. B.* 1880, 1167) nicht angegriffen, auf Zusatz von HCl lösen sie sich. Flecken, welche wenig As enthalten, werden meist nur am Rande angegriffen; As-Flecken, welche wenig Sb enthalten, werden gelöst. WACKENRODER. — Ozonhaltiges Terpentinöl greift Sb-Flecken nicht an. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 66, (1855) 272). Bringt man das Porzellanstück mit dem Flecken unter eine Glasglocke neben Phosphor, so verschwindet der Flecken sehr langsam. COTTEBAU. — HNO_3 , D. 1.3, zerstört den Flecken; der nach dem Verdunsten der HNO_3 zurückbleibende weiße Rückstand gibt mit ammoniakalischem AgNO_3 einen schwarzen Flecken. BUNSEN (*Ann.* 106, (1858) 1), vgl. Rkk. der Antimonite. — Behandelt man einen Sb-Flecken mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und vertreibt dessen Ueberschuß bei gelinder Wärme, so hinterbleibt orangerotes, in w. HCl ll. Sb_2S_3 . H. ROSE (*Analyt. Chem.* I, 403). — Die von MEISSNER u. HANKEL (*J. prakt. Chem.* 25, (1842) 243), sowie von SLATER (*Chem. Gaz.* 1851, 57; *J. B.* 1851, 632) angegebenen Farbenunterschiede der durch Einw. von J und Br auf die Flecken entstehenden Körper sind nach H. ROSE zu unwesentlich zur sicheren Erkennung. — KClO_3 und KJO_3 wirken auch in konz. Lsg. nicht ein. NH_4NO_3 löst beide. Nitroprussidnatrium löst Sb-Flecken. SLATER. — Eine mit Hilfe von KClO_3 bereitete Lsg. eines Sb-Flecken in HCl wird nach Zusatz von Weinsäure und NH_3 durch Mg-Mischung nicht gefällt; diese Rk. ist nach H. ROSE bei sorgfältiger Ausführung die sicherste. — Die salpetersaure Lsg. gibt mit Mo-Mischung

nicht den bekannten, gelben Niederschlag. DENIGES (*Compt. rend.* 111, (1890) 824; *Z. anal. Chem.* 30, (1891) 203). — Ueber die Einzelheiten dieser Rkk. vgl. DRAGENDORFF (*Ermitt. von Giften* 3. Aufl. 391); OTTO, H. ROSE, FRESSENIUS, (loc. cit.).

II. *Quantitatives*. — Eine Unterscheidung der Bestimmungsmethoden für drei- und fünfwertiges Antimon, wie dieselbe z. B. beim Arsen, S. 427, angebracht erschien, ist hier nicht von Vorteil. — 1. *Bestimmung als Metall*. — Durch Fällen der sauren Chloridlsg. mit metallischem Cd oder Sn, CLASEN (*J. prakt. Chem.* 92, (1864) 477); CARNOT (*Compt. rend.* 114, (1892) 587); CARNOT u. MENGIN (*Compt. rend.* 119, (1894) 224). Das Verfahren wurde ursprünglich von GAY-LUSSAC angegeben. Weniger gut verwendet man statt des Cd metallisches Eisen, CLASEN; TOOKEY (*J. prakt. Chem.* 88, (1863) 435); ATTFIELD (*Z. anal. Chem.* 9, (1870) 107).

2. *Durch Fällung als Sb_2S_3* (Literatur vgl. größtenteils daselbst) *und Wägung als solches* nach dem Extrahieren überschüssigen Schwefels und Erhitzen im CO_2 -Strome; oder durch *Ueberführen des Sb_2S_3 in Sb_2O_4* , (Literatur S. 686 und bei Sb_2O_3). Die Ueberführung in Sb_2O_4 geschieht entweder auf nassem Wege durch Oxydation mit HNO_3 und darauf folgendes Glühen des entstandenen Oxyds, oder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit der 40-fachen Menge HgO . — Auch kann man das Sb_2S_3 durch Oxydation mit alkalischem H_2O_2 in $NaSbO_3$ überführen und als solches wägen. BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* 1, (1889) 209). SCHNEIDER (*Pogg.* 110, (1860) 634) bestimmt in dem gefällten Sb_2S_3 den H_2S . —

3. Wenn das Sb sich ausschließlich als $SbCl_3$ in Lsg. befindet, so kann man die sich bei der *Digestion mit $AuCl_3$* ausscheidende Menge Au zur Wägung bringen. H. ROSE (*Pogg.* 77, (1849) 110); LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 504).

4. *Titrimetrisch*. a) *Bestimmung des dreiwertigen Sb*: α) *Durch Oxydation in alkalischer Lsg. mit Jod* bei Ggw. eines Tartrates. v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* 1888, 155; *J. B.* 1888, 2541); DUNSTAN u. BOOLE (*Pharm. J. Trans.* 1888, 385; *Ber.* 22, (1889) Ref. 70); GOOCH u. DANNER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 42, 308; *Chem. N.* 64, 203; *J. B.* 1891, 2451); GOOCH u. GRUENER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 42, 213; *J. B.* 1891, 2452); CAUSSE (*Compt. rend.* 125, 1110; *J. B.* 1897, 628); GARRIGUES (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 934; *J. B.* 1897, 937); ROHMER (*Ber.* 34, 1565; *C.-B.* 1901, II, 146). — β) *Durch Oxydation mit Bromat und HCl* . GYÖRY (*Z. anal. Chem.* 32, (1893) 415). — γ) *Durch Destillation mit HJO_3 und Titration des übergegangenen Jods*. CAUSSE (*Compt. rend.* 125, (1897) 1100). — δ) *Durch $KMnO_4$* . KESSLER (*Pogg.* 95, (1855) 204; 118, (1863) 17); GUYARD (*Bull. soc. chim.* 6, (1864) 92); JOLLES (*Z. angew. Chem.* 2, 160, 261; *J. B.* 1888, 2541); PETRICCIOLI u. REUTER (*Z. angew. Chem.* 14, 1179; *C.-B.* 1902, I, 67). — ϵ) *Mit $K_2Cr_2O_7$* , KESSLER. — ζ) *Durch Behandeln mit einer sauren Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ und Titrieren des gebildeten $FeSO_4$ mit $KMnO_4$* . HANUS (*Z. anorg. Chem.* 17, 111; *J. B.* 1898, 282; *C.-B.* 1898, II, 381).

b) *Bestimmung des fünfwertigen Sb*: α) *Durch Destillation mit KJ und Best. des freiwerdenden Jods*. WELLER (*Ann.* 213, (1882) 364); HERROUN (*Chem. N.* 45, (1882) 101); v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* 1888, 155). — β) *Durch $SnCl_2$* . v. KNORRE; KESSLER (*Pogg.* 113, (1861) 145); JEAN (*Bull. soc. chim.* [3] 9, (1893) 257; *J. B.* 1893, 2139; *Monit. scient.* [4] 7, I, 137; *J. B.* 1893, 2136); WEIL (*Compt. rend.* 134, 115; *C.-B.* 1902, I, 442). — γ) *Durch titrimetr. Best. des aus dem gefällten Sb_2S_3 auszu-treibenden H_2S* . SCHNEIDER (*Pogg.* 110, (1860) 634).

5. *Elektrolytisch*. — Man neutralisiert die Sb-Lsg., versetzt sie mit Na_2S , dann mit Na_2SO_3 , erwärmt, läßt erkalten und elektrolysiert. Vgl. z. B. DE KONINCK-MEINECKE, Bd. II, S. 164. Anwendungen dieser und ähnlicher Methoden: CLASSEN u. SCHELLE (*Ber.* 21, (1888) 2896), Trennung von Sn. — KOHN u. WOODGATE (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 256; *J. B.* 1889, 2303), von Sn und As. — LECRENIER (*Chem. Ztg.* 1889, 1219; *J. B.* 1889, 2375). — SANDERSON (*D. R.-P.* 54219 (1890); *Z. angew. Chem.* 1890, 710; *J. Soc. Chem. Ind.* 9, 952; *J. B.* 1890, 2650); VORTMANN (*Chem. Ztg.* 1891, 399; *J. B.* 1891, 2401). — LUCKOW (*Chem. Ztg.* 1891, 740; *J. B.* 1891, 2402),

VON SN. — VORTMANN (*Ber.* 24, (1891) 2749; *Chem. N.* 64, 227, 241, 252; *J. B.* 1891, 2404).
 VON BI. — RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 3, 197, 695; *J. B.* 1892, 2486). — SMITH u.
 WALLACE (*J. anal. and appl. Chem.* 7, 189; *Ref. Z. anorg. Chem.* 4, 273; *J. B.* 1893,
 2187), VON CU. — PILOTY (*Ber.* 27, 280; *J. B.* 1894, 261), allein und von As und Sn. —
 CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 2074), VON AS. — SCHMUCKER (*Z. anorg. Chem.* 5, (1893) 155), von
 Cu, Cd, Bi und Hg. — NEUMANN (*Z. Elektrochem.* 2, 269; *J. B.* 1895, 2729). — WALLER
 (*Z. Elektrochem.* 4, 241; *J. B.* 1897, 726), VON SN. — LUCAS (*Bull. soc. chim.* [3] 19, 817;
J. B. 1898, 773; *C.-B.* 1898, II, 990), VON CU. — FISCHER (*Ber.* 26, 3345; *J. B.* 1903, 691;
C.-B. 1903, II, 1211), VON AG. — HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 262; *J. B.* 1903, 421;
C.-B. 1903, I, 1094). — FISCHER (*Ber.* 26, 2348; *J. B.* 1903, 421; *C.-B.* 1903, II, 464), von
 SN. — NISSENSON u. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* 9, 760; *C.-B.* 1903, II, 848). — FISCHER
 (*Z. anorg. Chem.* 42, 363; *J. B.* 1904, 525; *C.-B.* 1905, I, 294), VON SN. — HOLLARD u.
 BERTIAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 31, 900; *C.-B.* 1905, II, 781), von Cu und Sn; (*Bull. soc.*
chim. [3] 31, 1124, 1128; *C.-B.* 1905, I, 120, 121), in Handelsblei, Handelszinn. — LANGNESS
 u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 1524; *C.-B.* 1906, Ia, 595). — PUSCHIN u. TRECHCINSKI
 (*J. russ. phys. Ges.* 37, 828; *C.-B.* 1906, Ia, 401), VON CU. — MENNICKER (*Elektrochem. Z.* 12,
 112, 136, 161, 180; *C.-B.* 1906, Ia, 296), von Sn.

6. *Kolorimetrisch.* — OLIVIER (*Unveröffentlichte Methode*, vgl. DE KONINCK-MEINKE
 Bd. II, S. 168); LEHMANN (*Arch. Hyg.* 43, 116; *C.-B.* 1902, II, 1071).

III. *Spezielle Verfahren zur Bestimmung des Antimons in bzw. von:* 1. *Arsen*
 (vgl. auch S. 428). — KOHLER (*Arch. Pharm.* [3] 27, 406; *J. B.* 1889, 2374); GARNIER (*Chem.*
Ztg. 17, Rep. 227; *C.-B.* 1898, II, 495; *J. B.* 1893, 2098); PILOTY u. STOCK (*Ber.* 30, 1649;
J. B. 1897, 628); DENIGES (*Compt. rend.* 133, 688; *C.-B.* 1901, II, 1214; *Chem. N.* 88, 261;
C.-B. 1904, I, 214) neben großen Mengen As; BARTHE (*J. Pharm. Chim.* [6] 25, 104; *C.-B.*
 1902, I, 600); ROHMER (*Ber.* 34, 38; *C.-B.* 1901, I, 476); vgl. ferner Nr. 6. und 11.

2. *Blei.* — JANNASCH u. REMMLER (*Ber.* 26, 1422); NISSENSON u. SIEDLER (*Chem. Ztg.*
 27, 749; *J. B.* 1903, 421; *C.-B.* 1903, II, 601; *J. B.* 1893, 2145); vgl. ferner Nr. 6. und 12.

3. *Erze und Hüttenprodukte.* — ANGENOT (*Z. angew. Chem.* 17, 521, 1274; *C.-B.* 1904,
 I, 1429; II, 1071); REIMEN (*St. u. Eisen* 25, 1359; *C.-B.* 1906, I, 278), in Eisenerzen;
 SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* 45, 145; *C.-B.* 1906, I, 1568), in schwefelhaltigen Erzen; R. . .
 (*St. u. Eisen* 25, 1361; *C.-B.* 1906, I, 280), in Eisenerzen; CLARK (*J. Soc. Chem. Ind.* 15,
 255; *J. B.* 1896, 2107); BECK u. FISCHER (*Chem. N.* 80, 259; *J. B.* 1899, 499); NISSENSON
 u. MITTASCH (*Chem. Ztg.* 28, 211; *J. B.* 1904, 517; *C.-B.* 1904, I, 1031), in Nickelspeise;
 HAMPE (*Chem. Ztg.* 1891, 443; *J. B.* 1891, 2424); CARNOT (*Ann. Min.* [9] 1, 303; *Compt.*
rend. 114, 587; *Chem. N.* 65, 197; *J. B.* 1892, 2525); BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* 21, 780;
J. B. 1899, 502; *C.-B.* 1899, II, 631).

4. *Gold und Platin.* — DE KONINCK u. LECRENIER (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 462;
J. B. 1888, 2560).

5. *Kupfer.* — FINKNER (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 733; *J. B.* 1889, 2420); GIBB (*J. Soc.*
Chem. Ind. 20, 184; *C.-B.* 1901, I, 1065) neben As in Kupfer. Vgl. auch Nr. 6. und 12.

6. *Legierungen.* — ANGENOT (*Z. angew. Chem.* 17, 521, 1274; *C.-B.* 1904, I, 1429;
 II, 1071) in Leg. mit Sn, As, Pb und Cu; — THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 15, 179; *C.-B.*
 1896, I, 1082; *J. B.* 1896, 2129) in Leg. mit Pb, Sn und Cu; — VAN BYLERT (*Ber.* 23,
 (1890) 2968) in Leg. mit Sn und Ag; — RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* 16, 541; *J. B.*
 1894, 2548) in Pb- und Pb-Sn-Leg. durch Best. der D.; — FRÄNKEL (*Mitt. techn. Gewerbe-*
museum Wien [2] 8, 334; *C.-B.* 1899, I, 232; *J. B.* 1899, 559) in Leg. mit Pb, Cu, P und
 Sn; — RICHARDS (*J. Franklin Inst.* 147, 398; *J. B.* 1899, 748) in Leg. mit Pb; — BUR-
 MANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 51, 417; *J. B.* 1903, 657; *C.-B.* 1903, II, 806) in Leg.
 mit Pb und Sn.

7. *Organische Substanzen, Gewebe, Extrakte.* — NORTON u. KOCH (*J. Am. Chem. Soc.*
 27, 1247; *C.-B.* 1905, II, 1692); LEHMANN (*Arch. Hyg.* 43, 116; *C.-B.* 1902, II, 1071);
 MESSINGER (*Ber.* 21, (1888) 2910).

8. *Quecksilber.* — JANNASCH (*Z. anorg. Chem.* 12, 132; *J. B.* 1896, 2177); JANNASCH
 u. DEVIN (*Ber.* 31, 2377; *J. B.* 1898, 271; *C.-B.* 1899, II, 1033); PRETZFELD (*J. Am. Chem.*
Soc. 25, 198; *J. B.* 1903, 680; *C.-B.* 1903, I, 789).

9. *Tellur.* — GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* 32, 260; *C.-B.* 1902, II, 1294).

10. *Zinn.* — ROHMER (*Ber.* 34, 1565; *C.-B.* 1901, II, 146); VORTMANN u. METZL (*Z.*
anal. Chem. 44, 525; *C.-B.* 1905, II, 986); LOVITON (*C.-B.* 1888, 645; *J. B.* 1888, 2540);
 WARREN (*Chem. N.* 57, 124; *J. B.* 1888, 2540); WARREN (*Chem. N.* 62, 216; *J. B.* 1890,
 2417); MENGIN (*Compt. rend.* 119, 224; *J. B.* 1894, 2489); SEYDA (*Z. öffentl. Chem.* 3, 364;
J. B. 1897, 694); BORNEMANN (*Z. angew. Chem.* 1899, 635; *C.-B.* 1899, II, 403); RATNER
Chem. Ztg. 26, 873; *C.-B.* 1902, II, 1014); HENZ (*Z. anorg. Chem.* 37, 1; *J. B.* 1903, 481;
 3, 1903, II, 1257).

11. *Zinn und Arsen.* — LESSER (*Z. anal. Chem.* 1888, 218; *J. B.* 1888, 2540); CLARK
hem. Soc. 61, 424; *J. B.* 1892, 2525); HAMPE (*Chem. Ztg.* 18, 1900; *J. B.* 1894, 2686);
 IER (*Arch. Pharm.* 232, 226; *J. B.* 1894, 2384); DANCER (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, 403;

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. *Aus Antimonlegierungen* und verd. HCl oder H₂SO₄: Antimonzink, THOMPSON (*Phil. Mag. J.* 10, (1837) 353; *J. prakt. Chem.* 11, (1837) 369); Antimonkalium, SCHIEL (*Ann.* 104, (1857) 223); Antimonnatriumamalgam, VAN BYLER (*Ber.* 23, (1890) 2968); Antimonmagnesium, HUMPERT (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 398); aus konz. HCl und Antimonblei, v. D. PLANITZ (*Ber.* 7, (1874) 1664); aus HBr und Sb-haltigem Pb entsteht SbH₃, HARDING (*Ber.* 14, (1881) 2092). Vgl. ferner unten, STOCK u. DOHT. Antimonnatriumamalgam liefert auch schon bei der Behandlung mit Wasser SbH₃, POLECK u. THÜMMEL (*Ber.* 16, (1883) 2444); Antimonkalium liefert hierbei reinen Wasserstoff, CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, (1839) 516), ebenso Antimonzink, COOKE, Ba- (Sr-, Ca-) Antimonid werden durch W. unter B. von SbH₃ zersetzt, CARON (*Compt. rend.* 48, (1859) 440; *Ann.* 111, (1859) 114). — Man behandelt eine Legierung von gleichen Teilen Zn und Sb, THOMPSON, CAPITAINE, von drei T. Zn und zwei T. Sb, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 16, (1839) 638; 17, (1840) 440); OLSZEWSKI (*Monatsh.* 7, (1886) 373), mit verd. H₂SO₄ (gleiche Teile H₂SO₄ und H₂O). OLSZEWSKI verwendet die Legierung in gepulvertem Zustande, BARTELS (*Inaugural-Diss. Berlin* 1889) in Form kleiner Platten von 1.5 mm Dicke; verwendet man die Legierung in Stücken, so entweicht nur im Beginn der Einw. SbH₃-haltiger H; nach kurzer Zeit entwickelt sich reiner Wasserstoff. OLSZEWSKI. Eine Legierung von zwei Teilen Zn und drei T. Sb entwickelt nur sehr träge SbH₃, LASSAIGNE. Antimonzink liefert mit HCl behandelt ein an SbH₃ sehr armes Gas. VOGEL (*J. prakt. Chem.* 13, (1838) 57). Nach HUMPERT beträgt der Gehalt an SbH₃ vier bis fünf Volumproz., nach SCHIEL sowie OLSZEWSKI gleichfalls nur wenige %, während die Hauptmenge des entwickelten Gases (wie auch bei den weiter unten angeführten Methoden) aus H besteht. Die gegenteiligen Angaben von LASSAIGNE u. CAPITAINE sind unrichtig. Nach STOCK u. DOHT (*Ber.* 35, (1902) 2270) geben Antimon-Zink-Legierungen ein Gas, das nur Bruchteile eines Volumproz. SbH₃ enthält. Die Art der angewandten S. ist von keinem sehr erheblichen Einfluß, verd. H₂SO₄ liefert die beste Ausbeute (0.98 Vol. %). Auch Na-Sb-Legierungen geben keine bessere Ausbeute. Vorzügliche Ausbeuten werden dagegen erhalten durch Anwendung einer unreinen Ca-Sb-Legierung, die durch Zusammenschmelzen von 40 T. gepulvertem Sb, 100 T. sorgfältig entwässertem CaCl₂ und 100 T. metallischem Na im Eisentiegel erhalten wird. (Dieselbe enthält noch NaCl). Zersetzt man diese Legierung mit verd. HCl unter Kühlung, so erhält man ein Gas mit 9 bis 16 Vol. Proz. SbH₃. Dasselbe ist jedoch mit etwas CO₂ verunreinigt und zerfällt daher leicht. Ersetzt man das Ca durch Ba oder Sr, so verschlechtert sich die Ausbeute. STOCK u. DOHT. Chemisch reines Antimoncalcium liefert mit Säuren kein SbH₃, MOISSAN (*Compt. rend.* 127, (1898) 584). — Nicht geeignet zur Darstellung von SbH₃ sind Legierungen des Sb mit Al, Fe, Pb oder Tl, welche entweder nur wenig Gas liefern (Fe) oder ein Gas, welches nur Spuren von Sb enthält (Pb, Tl). Die besten Ausbeuten an reinem SbH₃ erhält man durch Eintragen einer Legierung von 33 % Sb und 67 % Mg (s. d.) in durch eine Kältemischung gut gekühlte, ausgekochte, verd. HCl (bis 14 Vol. Proz. neben reinem H). STOCK u. DOHT (*Ber.* 35, (1902) 2270).

2. *Durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf eine Sb-haltige Lsg.*

— a) *Bei Gegenwart von Säuren.* — Bei der Behandlung von Zn, THOMPSON, PFAFF (*Pogg.* 42, (1837) 339), Mg, ROUSSIN (*Z. anal. Chem.* 6, (1867) 100), SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* 267, (1892) 237), Al, BÖTTGER (*Jahrb. Phys. Ver. Frankfurt* 1878/79, 16; *C.-B.* 1880, 719; *J. B.* 1880, 1279) mit verd. HCl oder H₂SO₄, welche eine Verb. des Sb mit O oder Cl oder auch Antimonylkaliumtartrat gelöst oder beigemischt enthalten. THOMPSON, PFAFF, VOGEL, SIMON (*Pogg.* 42, (1837) 563). SbH₃ bildet sich auch bei der Einw. von Zn und HCl auf Kermes, SIMON, auf Sb₂S₃, SKEY (*Chem. N.* 34, 147; *J. B.* 1876, 211). Fe statt Zn liefert keine Spur SbH₃, DUPASQUIER (*Compt. rend.* 14, (1842) 514); THIELE (*Ann.* 265, (1891) 62), Sn sehr wenig. Auch bei diesen Verfahren wird nur ein kleiner Teil des Sb in SbH₃ verwandelt, die Hauptmenge wird metallisch ausgeschieden. JAQUELIN (*Compt. rend.* 16, (1843) 31). Das metallisch abgeschiedene Sb verhält sich zu dem in SbH₃ verwandelten wie 92 : 8 bis 96 : 4. RIECKHER (*N. Jahrb. Pharm.* 28, 10; *J. B.* 1867, 255). In dem Gasgemenge, welches man durch Zusatz einer Lsg. von SbCl₃ zu Zn und verd. H₂SO₄ erhält, soll die Menge des SbH₃ zehn bis zwölf Volumproz. betragen. HUMPERT (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 398). Ein an SbH₃ sehr reiches Gasgemenge, welchem sich die Wände des Gefäßes mit metallischem Sb beschlagen, d erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von SbCl₃ in HCl auf granuliertes gepulvertes Zn tröpfeln läßt. JONES (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 641;

menge von SbH₃ und H durch ein glühendes Rohr, so wird der SbH₃ vollständig gespalten; das Rohr beschlägt sich vor und hinter der erhitzten Stelle mit einem glänzenden, zinnweißen Sb-Spiegel. Ueber eine hierauf beruhende Methode zur Best. des Sb vgl. VAN BYLERT (*Ber.* 23, (1890) 2968). Ueber diesen *Antimonspiegel* vgl. „Analytisches“, S. 663.

e) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Sauerstoff.* — O resp. Luft zersetzen in 24 Stunden nach: $2\text{SbH}_3 + 3\text{O} = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$. Da inzwischen ein Teil des SbH₃ der Selbstzersetzung anheim fällt, so bildet sich als Nebenprod. auch H. Es entsteht hierbei die schwarze Modifikation des Sb; arbeitet man bei -90° , so bildet sich gelbes Sb (vgl. S. 655). Bei der Temp. der flüssigen Luft ist keine Veränderung zu bemerken; das SbH₃ sinkt in flüss. Luft als weiße, flockige M. zu Boden und bleibt nach dem Verdampfen unangegriffen zurück. STOCK u. GUTTMANN. — Der elektrische Funken bewirkt in einem Gemenge von SbH₃ und O lebhafte Verpuffung, THOMPSON (diese erfolgt jedoch auch ohne Beimengung von Luft, vgl. oben). — Entzündet man das in einer Glocke enthaltene Gas bei Zutritt von Luft, so bilden sich weiße Flocken von Sb₂O₃; metallisches Sb wird nicht abgeschieden; Unterschied von AsH₃. VOGEL, BUCHNER, vgl. jedoch oben, „explosiver Zerfall“. — Das aus einer Glasrohrspitze ausströmende Gas verbrennt beim Entzünden mit blaßblaugrüner Flamme zu Sb₂O₃, das einen dicken, weißen Nebel bildet. Glas oder Porzellan, dicht an die Flamme gehalten, bedecken sich mit ähnlichen Flecken wie beim AsH₃. THOMPSON. Ueber diese Flecken vgl. S. 664.

β) *Gegen H₂O und H₂O₂.* — Vgl. oben unter „Zerfall“ (d). — Aeltere Angaben von PFAFF werden durch obiges selbstverständlich. — H₂O₂ zersetzt rasch. STOCK u. GUTTMANN.

γ) *Gegen N und N-Verbindungen.* — Stickstoff, STOCK u. GUTTMANN, sowie NH₃, SIMON, ist auf SbH₃ ohne Einw. Durch reines NH₃ wird SbH₃ im Dunklen nicht verändert; ist das NH₃ unrein, so tritt namentlich im Lichte Zers. ein. BARTELS. Trotz der Indifferenz des NH₃ wird die Zers. des SbH₃ bei Ggw. von NH₃ sehr beschleunigt und verläuft beim Erhitzen unter Explosion. STOCK u. GUTTMANN. — N₂O und NO wirken ähnlich wie Sauerstoff. STOCK u. GUTTMANN. Mit NO ist die Rk. innerhalb 24 Stunden beendet; sie verläuft nach: $6\text{NO} + 2\text{SbH}_3 = 3\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Sb}$, sowie nach: $3\text{NO} + 2\text{SbH}_3 = 3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Sb}$, in untergeordnetem Maße auch nach: $3\text{NO} + 5\text{SbH}_3 = 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{Sb}$. — Heiße HNO₃ oxydiert mit H verd. SbH₃ zu Sb₂O₃. ANSELL (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, 210; *J. B.* 1852, 734). Starke HNO₃ bewirkt Explosion vom reinen SbH₃. STOCK u. GUTTMANN.

δ) *Gegen S und S-Verbindungen.* — S wirkt im zerstreuten Tageslicht auf mit H verd. SbH₃, auch beim Erwärmen auf 100° nur langsam, bei Sonnenlicht, elektrischem Licht, Magnesiumlicht, sowie beim Erwärmen über 100° schnell nach: $2\text{SbH}_3 + 6\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$. Diese Rk. ist sehr empfindlich: das aus 0.0001 g Sb durch Einw. von Zn und H₂SO₄ entstehende Gasgemenge verleiht dem S noch eine deutliche Orangefärbung. Die Ggw. von AsH₃ beeinträchtigt die Rk. nicht. JONES. Unverdünnter SbH₃ reagiert mit feinverteiltem S schnell unter B. von H₂S, Sulfid und Sb. STOCK u. GUTTMANN. — H₂S ist auf reines SbH₃ ohne Einw. eine gegenteilige Angabe von BRUNN ist wohl auf Verwendung von unreinem SbH₃ zurückzuführen. STOCK u. GUTTMANN. Im Sonnenlicht erfolgt Einw. nach: $2\text{SbH}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 12\text{H}$. H₂S-Wasser wirkt nicht ein, SIMON. — Leitet man SbH₃ durch konz. H₂SO₄, so scheidet sich ein schwarzer, metallischer Nd. ab, während sich H₂S, aber nicht SO₂ bildet. HUMPERT, BARTELS. Nach BARTELS ist der schwarze Körper Sb, nach HUMPERT eine Sb-H-Verb., zuweilen vermischt mit Antimonsulfid. — Auch ~~er wirkt~~ zersetzend. BRUNN.

ε) *Gegen Cl und Cl-Verbindu*
tarkem Knall, Feuererscheinun

reinen SbH₃ unter
auch Cl-Wasser

DRAGENDORFF. — Leitet man (mit H verd.) SbH₃ durch wss. KOH oder NaOH, so wird die Flüssigkeit zuerst gelbbraun, dann braun, und schließlich scheidet sich ein schwarzer, glänzender Nd. aus. JONES, BARTELS. Die braune Lsg. wird an der Luft rasch farblos, auch reduziert sie KMnO₄ augenblicklich. JONES. Der schwarze Körper ist frei von Alkalimetall, er enthält dagegen O und wahrscheinlich auch H. Der Sb-Gehalt entspricht annähernd der Zus. H₃SbO; gef. 84.64 und 87.48% Sb, ber. 85.73%. Proben, die einige Zeit gestanden haben, sind viel reicher an Sb; ihr Sb-Gehalt entspricht einem Antimonoxydul, Sb₂O, vgl. S. 677. JONES. — Alkohol. KOH oder NaOH werden durch SbH₃ erst braungelb, dann dunkelbraun gefärbt, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken. AsH₃ wirkt nicht auf alkohol. KOH, aber ein Gasgemenge, welches sich aus Zn, H₂SO₄, As₂O₃ und Kaliumantimonyltartrat entwickelt, wobei auf 1 T. des letzteren 10000 T. As₂O₃ angewendet werden, färbt die Lsg. noch braun und bei 100000 T. As₂O₃ noch gelb. MEISSNER u. HANKEL (*J. prakt. Chem.* 25, (1842) 243). — Lsgg. von Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ und Ba(OH)₂ werden gebräunt, desgl. die gelbe Lsg. von Ba(OH)₂ in Alkohol. BARTELS.

α) *Indifferente Lösungen.* — Auf SbH₃ sind ohne bemerkbaren Einfluß die Lsgg. folgender Salze: KCl, NaCl, CH₃CO₂Na, (NH₄)₂C₂O₄, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, MgSO₄, KAl(SO₄)₂, ZnCl₂, BARTELS; ZnSO₄, SIMON; SnCl₂, BARTELS; SnCl₄, MAHN (*Jenaische Z.* 5, (1869) 162); Lösungen von Pb-Salzen, SIMON, BARTELS; FeCl₂, SIMON; Fe(OH)₂, NiCl₂, CoCl₂, die letzteren beiden sowohl in neutraler als ammoniakal. Lsg., Na₂WO₄, MnSO₄, BARTELS. Verschiedene Hydroxyde der genannten Metalle reagieren jedoch, vgl. bei λ).

λ) *Gegen verschiedene, wirksame Schwermetallverbindungen.* — Zn(OH)₂ in W. verteilt, wird nur wenig verändert, durch einstündige Einw. wird es gelblichgrau. — Neutrale und ammoniakal. Lsgg. von CdSO₄ geben sehr langsam einen schwarzen Nd., dem zinnweiße und messinggelbe Partikelchen beigemengt sind. Der aus neutraler Lsg. erhaltene Nd. scheint fast kein Cd zu enthalten; eine Probe des aus ammoniakal. Lsg. gefällten Körpers bestand aus 53.08% Sb und 38.46% Cd. — Feuchtes Cd(OH)₂ wird geschwärzt. — In W. verteiltes Pb(OH)₂ wird gleichfalls geschwärzt. — FeCl₃ wird langsam reduziert, desgleichen K₃Fe(CN)₆. — Ni(OH)₂ wird geschwärzt, desgl. Co(OH)₂ (bei Luftabschluß). Aus einer Lsg. von Roseokobaltchlorid scheiden sich zuerst weiße Flocken aus; an den Stellen, wo viel SbH₃ mit wenig Lsg. zusammenkommt, scheidet sich ein schwarzer, metallglänzender Körper aus, der an der Luft durch Oxydation hellblau wird. — Lsgg. von Chromalaun und K₂Cr₂O₇ werden rasch schwarz gefällt. BARTELS. Eine Mischung von K₂Cr₂O₇ und H₂SO₄ oxydiert vollständig. VARENNE u. HERBÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 28, (1877) 523; *Z. anal. Chem.* 17, (1878) 349). Eine verd. Lsg. von 3(NH₄)₂O, 7MoO₃ wird blau gefärbt. — Mn(OH)₂ wird geschwärzt (bei Luftabschluß). BARTELS. — KMnO₄ zersetzt SbH₃ vollständig in neutraler wie in saurer Lsg. unter B. von Sb₂O₃ und Sb₂O₅, SCHOBIG (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 291), in neutraler Lsg. unter B. von Kaliumantimonat. JONES (*J. Chem. Soc.* 33, 95; *J. B.* 1878, 276). Nach BARTELS wird eine verd. neutrale Lsg. von KMnO₄ nur wenig verändert, die violettrote Lsg. wird braunrot. — As₂O₃ in wss. Lsg. wird allmählich schwarz gefärbt ohne deutliche Abscheidung eines Nd.; diese schwarze Lsg. verändert sich nicht in einer CO₂-Atmosphäre, die Färbung verschwindet aber allmählich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft, rascher beim Erwärmen derselben mit HNO₃. Beim Kochen mit HCl tritt Entfärbung ein unter B. eines hellbraunen Nd. — In einer Lsg. von AsBr₃ in CS₂ bildet sich sehr langsam ein brauner, Sb und As enthaltender Nd. in geringer Menge. BARTELS. — Aus SbCl₃ wird unter HCl-Entw. Sb gefällt, MAHN (vgl. auch η). — Aus salpetersaurer Lsg. von Bi(NO₃)₃ scheidet sich an den Glaswandungen ein Me⁺ ab, der, wenn er mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, f⁺ ist: — — — — —, löst ihn. Lsg. von BiCl₃ gibt einen stahlgra — — — — — he weißen

beobachtete bei der Elektrolyse von Kaliumantimonyltartratlgg. die Abscheidung einer dünnen, schneeweißen Schicht, vermutlich von Antimonsäure, an der Anode, und die Abscheidung von Sb an der Kathode. Weiteres über Elektrolyse solcher Lsgg. vgl. bei Kaliumantimonyltartrat. Das von MARCHAND dargestellte Prod. enthielt 92.52% Sb, ber. für Sb₂O₃ 91.84%.

B. Antimontrioxyd. Sb₂O₃. — *Antimonoxyd; antimonige Säure*, BERZELIUS.

Uebersicht: a) *Geschichtliches*, S. 678. — b) *Bildung und Darstellung*, S. 678. — c) *Physikalische Eigenschaften*, S. 679. — α) Des rhombischen, S. 679. — β) Des regulären, S. 680. — γ) *Gemeinsame Eigenschaften*, S. 680. — d) *Chemisches Verhalten*, S. 680. — e) *Verbindungen des Sb₂O₃*, S. 682.

a) *Geschichte.* — Möglicherweise entspricht das *stibium femina* des Plinius dem Sb₂O₃. BASILIUS VALENTINUS (15. Jahrhundert) beschreibt in seinem „Triumphwagen des Antimonii“ die Bereitung der „*flores Antimonii*“ aus Sb; diesen Namen führten später auch die Röstprodukte des Antimonsulfides. — Vorkommen vgl. S. 644. —

b) *Bildung und Darstellung.* α) *Aus metallischem Sb.* — *Bildung* vgl. S. 646. — *Darstellung.* 1. Man verbrennt Sb unter Zutritt der Luft in einem schief liegenden Tiegel und leitet die aufsteigenden Dämpfe durch irdene oder weitere gläserne Röhren (Retortenhälse), in welchen sie sich in Kristallen ansetzen. Erhitzt man Sb in einem lose bedeckten Tiegel zur Rotglut, so ist diese Abzugsvorrichtung unnötig, da sich das Sb₂O₃ an den oberen, kälteren Teilen des Tiegels in glänzenden Nadeln ansetzt, die von Zeit zu Zeit herausgenommen werden. 8 T. Sb liefern so mehr als 9 T. Sb₂O₃. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 414). — Durch Verbrennen dargestelltes Sb₂O₃ ist infolge eines Gehaltes an Sb₂O₄ strengflüssig. ROSE (*Pogg.* 3, (1824) 441). — 2. Man erhitzt gepulvertes Sb mit mäßig starker HNO₃, bis es in ein weißes Pulver übergegangen ist und befreit dieses durch mehrfaches Auskochen mit Na₂CO₃-haltigem W. von der HNO₃. Der weiße Körper ist ein Gemenge von Sb₂O₃ mit Sb₂O₄ oder Sb, oder mit beiden zugleich. Bei keiner Temp. und bei keiner Konz. der HNO₃ konnte lediglich Sb₂O₃ erhalten werden. Bei mäßiger Wärme wird mehr als die Hälfte, beim Kochen $\frac{3}{4}$ des Sb in Sb₂O₃ verwandelt; digeriert man 1 T. gepulvertes Sb mit 2 T. Königswasser und 4 T. W., so erhält man nach dem Auswaschen 96.6 T. Sb₂O₃. BRANDES (*N. Br. Arch.* 21, (1840) 156). — 3. Man trägt ein Gemenge von 74 T. Sb, 39 T. KNO₃ und 34 T. KHSO₄ in einen glühenden Tiegel ein, erhält den bedeckten Tiegel einige Zeit im Glühen und kocht die M., in der sich Kristallnadeln von Sb₂O₃ befinden, zuerst mit W., dann mit sehr verd. H₂SO₄, schließlich wieder mit W. aus. Etwa vorhandenes As geht ins erste Waschwasser, Fe bleibt im Sb₂O₃. PREUSS (*Ann.* 31, (1839) 197).

β) *Durch Reduktion höherer Oxyde des Sb mittels SO₂*, v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* 1, (1888) 155) oder mittels HJ. Siehe bei Sb₂O₅.

γ) *Aus Antimonsulfid.* — Sb₂S₃ geht beim Rösten vorwiegend in Sb₂O₄, in untergeordneter Menge in Sb₂O₃ über. — 1. Man röstet Sb₂S₃ und schmilzt das gebildete Sb₂O₄ mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes an Sb₂S₃ zusammen. Bei Ggw. von zu viel Sb₂S₃ entsteht Antimonoxysulfid (Spießglanzglas, vgl. unten); verwendet man zu wenig Sb₂S₃, so verbleibt Sb₂O₄ und das Glas ist trübe; bei richtig getroffenem Verhältnis ist es farblos und durchsichtig. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt 15 T. Sb₂S₃ mit 36 T. konz. H₂SO₄ bis zur Schwefelsäurekonsistenz, wäscht mit W. und behandelt den Rückstand mit Na₂CO₃-Lsg. HORNING (*N. Br. Arch.* 50, (1847) 47). — 3. Man stellt zuerst, wie dies bei Sb₂(SO₄)₃ beschrieben ist, aus Sb₂S₃, Alkalisulfat und H₂SO₄ ein Antimon(erd)alkalidoppelsulfat dar und zersetzt dies mit Wasser. METZL (*D. R.-P.* 161 776 (1905); *C.-B.* 1905, II, 660). — 4. Man kocht Sb₂S₃ mit einer konz. Lsg. von FeCl₃ unter Zusatz von etwas HCl, verdünnt mit W., wäscht das niedergeschlagene Algarotpulver aus und erhält daraus durch Digestion mit Na₂CO₃-Lsg. reines Sb₂O₃. LINDNER (*Z. Chem.* 5, (1869) 442; *Bull. soc. chim.* [1] 12, (1869) 455).

δ) *Aus Salzen des Sb₂O₃.* — Dieselben gehen durch Behandeln mit Asen, sowie mit den Karbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle in Sb₂O₃ über, vgl. S. 683. Auch W. spaltet bei 150° Antimonoxychlorid vollständig.

karbonate fallen unter Entw. von CO_2 , das Sb_2O_3 vollständig in voluminösen Flocken, die allmählich dichter werden; sie lösen sich beim Erhitzen in K_2CO_3 vollständig, in Na_2CO_3 teilweise, in KHCO_3 nicht. H. ROSE (*Pogg.* 3, (1824) 441). Die Fällungen, welche hervorgerufen werden durch konz. Lsgg. von K_2CO_3 oder durch Lsgg. von käuf. Ammoniumkarbonat in H_2O bzw. in NH_3 , sind im Ueberschusse der Lsg. unl.; ebenso sind die durch NH_3 oder Alkalilauge hervorgerufenen Ndd. in vorerwähnten konz. Lsgg. unlöslich. ARNOLD (*Ber.* 38, (1905) 1175). — Auch die Karbonate des Ba, Sr, Ca und Mg fällen Sb_2O_3 aus den Lsgg., DEMARÇAY; die Fällung durch BaCO_3 ist auch beim Erwärmen unvollständig: das Filtrat enthält Baryumantimonit. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wirkt in gleicher Weise. ROSE.

4. *Gegen andere Salze.* — Na_2HPO_4 erzeugt einen weißen Nd., doch ist die Fällung unvollkommen. ROSE. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ erzeugen weiße, im Ueberschuß des Fällungsmittels lösliche Ndd.; in dieser Lsg. bringt NH_3 einen Nd. hervor. BRAND (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 599). — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ruft in verd. Lsgg. einen gelben Nd. hervor, der beim Erwärmen allmählich zinnoberrot (Antimonzinnober) wird, HIMLY; er stellt eine Modifikation des Sb_2S_3 dar, vgl. dies. — Setzt man einen Tropfen einer Lsg. von 1 g KJ und 3 g CsCl in 10 ccm W. zu einem Tropfen einer Sb-Lsg. in 25 % iger HCl oder 10 % iger H_2SO_4 , so beobachtet man nach 1 bis 2 Minuten u. Mk. hexagonale, gelbe oder granatrote Prismen von Antimoncäsiumjodid. Empfindlichkeitsgrenze $\frac{1}{10,000}$ mg Sb, auch verwendbar bei Ggw. von As. DENIGES (*Compt. rend.* 133, 688; *C.-B.* 1901, II, 1215; auch *Chem. N.* 88, 261; *C.-B.* 1904, I, 214). — K_2CrO_4 oxydiert in HCl-Lsg. vollkommen zu H_2SbO_4 ; ebenso KMnO_4 . KESSLER (*Z. anal. Chem.* 2, (1863) 383); FRESSENIUS (*Quantit. Anal.* 6. Aufl. I, 358). — SnCl_2 ist ohne Einw. SCHIEFF (*Ann.* 120, (1861) 55; *Z. anal. Chem.* 1, (1862) 219). — AgNO_3 bewirkt einen dicken, weißen Nd., der ein Gemenge von Sb_2O_3 und AgCl darstellt, welches letztere sich durch NH_3 entfernen läßt. H. ROSE. Die Einw. von AgNO_3 auf alkal. Sb_2O_3 -Lsgg. vgl. S. 685. — Aus Lsgg. von AuCl_3 wird Au von gelber Farbe niedergeschlagen; bei gewöhnlicher Temp. geht die Einw. langsam von statten und vor der Ausscheidung des Au beobachtet man Fällung von Sb_2O_3 ; operiert man in der Wärme, so scheidet sich zuerst das Au aus; in sehr stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. findet keine Ausscheidung von Sb_2O_3 statt. H. ROSE. — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ erzeugt einen starken Nd. von $\text{Sb}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 24, 357; *J. B.* 1875, 236). Durch Zusatz von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu einer Lsg. von SbCl_3 in Königswasser, solange noch ein Nd. entsteht, erhält man das sog. Antimonblau. R. BÖTTGER (*Dingl.* 204, 160; *J. B.* 1872, 1067). Nach KRAUS (*Dingl.* 209, 28; *J. B.* 1873, 1118) bildet sich dasselbe Blau auch bei Abwesenheit von SbCl_3 durch alleinige Einw. der HCl auf das $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, SIBOR (*Chem. Ztg.* 17, Rep. 174; *C.-B.* 1893, II, 318) fand, daß das Antimonblau ein Oxydationsprod. des zunächst entstehenden, farblosen Antimonferrocyanids vorstellt; die Oxydation kann durch den O der Luft oder durch KClO_3 oder HNO_3 bewirkt werden. Bei Luftabschluß bleibt Antimonferrocyanid farblos. Auch mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ läßt sich das Blau darstellen. — $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ bringt keinen Nd. hervor. H. ROSE.

5. *Gegen organische Verbindungen.* — Verhalten gegen Weinsäure vgl. unter Antimontartrat. — Oxalsäure ruft einen starken, voluminösen Nd. hervor; nach einiger Zeit ist das gesamte Sb als Sb_2O_3 gefällt. Fügt man anfangs sehr viel Oxalsäure hinzu, so tritt der Nd. nicht sofort auf, aber nach längerem Stehen ist auch dann die Fällung vollständig. ROSE; LUCKOW (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 10). Vgl. auch bei den Sb-Oxalaten. — Gallussäure ruft einen weißen, flockigen Nd. hervor; die Fällung ist vollständig. TAMM (*Z. anal. Chem.* 14, (1875) 351). Tannin erzeugt einen gelblichweißen Nd. H. ROSE. — Dimethylanilin gibt einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [2] 33, 156; *Z. anal. Chem.* 19, (1890) 479).

II. Salzartige Verbindungen des Antimonoxydes mit Basen. 1. Allge

arken Basen gegenüber verhält sich Sb_2O_3 wie ein Säureanhydrid; es leiten sich von der in freiem Zustande dargestellten Antimonigen Säure, HSbO_3 , (vgl. S. 682) ab, jedoch kennt man keine Verbb. welche sich von hypothetischen Säuren HSb_2O_5

Nd. liegt in den gleichzeitig stattfindenden Nebenrkk., z. B.: $\text{NaSbO}_3 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{NaSbO}_4 + 2\text{Ag}$. — AuCl_3 wird schwarz gefällt. ROSE. Bei Ueberschuß von AuCl_3 enthält der Nd. im wesentlichen nur Au_2O_3 , bei Ueberschuß von Antimonit enthält er gleiche Moll. Sb_2O_3 und Au_2O_3 . HARDING. — H_2PtCl_6 gibt anfangs eine braune Fl., aus welcher sich ein schwarzer Nd. absetzt, der das Pt als PtO und das Sb als Sb_2O_3 enthält. HARDING. — Vgl. ferner bei Kaliumantimonyltartrat.

C. Antimontetroxyd. Sb_2O_4 . — a) *Allgemeines*. *Synonyma*: Antimonige Säure, Hypoantimonsäure, Antimonylantimonat, Unterantimonsäureanhydrid. — *Geschichtliches*. Für Sb_2O_4 gilt gleichzeitig das für Sb_2O_5 , S. 678, Gesagte. — *Konstitution*. — Kann entweder als selbständiges Oxyd betrachtet werden, von dessen Hydrat, $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$, sich die durch Schmelzen von Sb_2O_4 mit Alkalien entstehenden Salze ableiten, oder als Antimonylantimonat, SbO_3SbO , in welchem Falle die Salze $\text{R}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ verschieden aufgefaßt werden können. Entweder sind sie Gemenge von Metaantimoniten, RSbO_3 , mit Metaantimonaten, RSbO_4 , FRÉMY, MITSCHERLICH, welcher Auffassung entsprechend sie beim Kochen in Antimonite und Antimonate zerfallen, oder sie werden als Derivate der Antimonsäure angesehen, in welcher ein H-Atom durch Antimonyl, $-\text{SbO}$, die beiden anderen durch 2R vertreten sind: $\text{SbO}_4(\text{SbO})\text{R}_2$. WEINLAND. Gegen die Auffassung als Oxyd des vierwertigen Sb spricht die Tatsache, daß Verbb., in denen mit großer Wahrscheinlichkeit wirklich vierwertiges Sb anzunehmen ist, (vgl. SbCl_4), intensiv dunkelviolet oder dunkelbraun gefärbt sind. EPHR. — *Vorkommen*. — In der Natur als Zersetzungsprod. des Antimonglanzes, vgl. S. 644.

b) *Bildung*. — 1. Bei längerem Erhitzen von Sb oder Sb_2O_3 an der Luft; fein verteiltes Sb_2O_3 verbrennt an der Luft wie Zunder. BERZELIUS. — 2. Durch Glühen von Sb_2O_5 . BERZELIUS. — Durch Erhitzen von Sb_2S_3 mit der 30- bis 40fachen Menge HgO . BUNSEN (*Ann.* 192, (1878) 315). — 3. Beim Schmelzen von Sb mit K_2SO_4 bildet sich K_3SbS_3 und $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 414); $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ bildet sich auch beim Schmelzen von Sb oder Sb_2S_3 (vgl. dieses) mit KHSO_4 . WEBSKY (*Z. anal. Chem.* 11, (1872) 124).

c) *Darstellung*. — 1. Man behandelt Sb, BERZELIUS u. DEXTER (*Pogg.* 100, (1857) 563); Sb_2S_3 , BUNSEN, FRESSENIUS (*Quantit. Anal.* 6. Aufl. 1, 356), mit HNO_3 und glüht den Rückstand bei nicht zu starker Rotglut bis zur Gewichtskonstanz. — 2. Man röstet Sb_2S_3 bei sehr allmählich gesteigerter Temp., damit keine Schmelzung stattfindet, bis kein SO_2 mehr entweicht. So dargestellt enthält es etwa 16% Sb_2O_3 , CAPITAINE. Die bei der Gewinnung von Sb durch Rösten von Sb_2S_3 erhaltene Spießglangasche, vgl. S. 647, ist meist schmutziggrau und besteht aus Sb_2O_4 , welches mit Sb und Sb_2S_3 verunreinigt ist.

d) *Physikalische Eigenschaften*. — Der Cervantit bildet sehr feine, angeblich rhombische Nadelchen, auch findet er sich derb und als Ueberzug; gelblichweiß; Härte 4 bis 5; D. 4.08. DANA. — Das aus Sb_2S_3 mit HNO_3 oder HgO erhaltene Sb_2O_4 ist ein weißes Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. D. 6.7 KARSTEN; 4.07, PLAYFAIR u. JOULE (*Memoirs Chem. Soc.* 2, (1845) 401). — Spez. Wärme 0.0951, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129; *Pogg.* 53, (1841) 73). — Unschmelzbar, feuerbeständig. BERZELIUS. Wird auch durch stundenlanges Erhitzen auf helle Rotglut nicht zersetzt. DEXTER (*Pogg.* 100, (1857) 564); BRUNCK (*Z. anal. Chem.* 34, (1895) 171). Verliert bei sehr starker Rotglut, BUNSEN (*Ann.* 192, (1878) 315), bei halbstündigem Glühen bei Dunkelrotglut, GUNTZ (*Compt. rend.* 101, (1885) 161), bei 1750°, READ (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 313), bei Silberschmelzhitze, BAUBIGNY (*Compt. rend.* 124, (1897) 560), Sauerstoff. Ist bei 775° beständig, CARNELLEY u. WALKER (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 86). Verliert Sb_2O_4 bei verhältnismäßig niedriger Temp. O, so ist dies der reduzierenden Wirkung der Flammengase zuzuschreiben. BRUNCK. In der Tat erhielt BAUBIGNY (*Compt. rend.* 124, (1897) 499) beim Erhitzen von Sb_2O_4 im feinen Rohr, auf 800° vollständige Gewichtskonstanz. Auch beim Glühen im geöffneten

b) $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{S}_4$. — In der Natur als Rotspießglanzerz, Antimonblende, Pyrostibit, Kermesit. — 1. Beim Glühen von Sb_2S_3 in einem Strome von Wasserdampf. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 383). — 2. Bei der Einw. von trockenem H_2S auf Sb_2O_3 ; bei gewöhnl. Temp. tritt Gelbfärbung ein, beim Erhitzen nimmt die Substanz, während H_2O gebildet wird, eine braune und schließlich eine schwarze Farbe an; die schwarze Subst. besitzt die Zus. b). — 3. Beim Kochen von $\text{Sb}_4\text{S}_4\text{J}$, (S. 767) mit ZnO und H_2O ; das überschüssige ZnO entfernt man mittels sehr verd. HCl . R. SCHNEIDER (*Pogg.* 110, (1860) 151). — Das Rotspießglanzerz kristallisiert monoklin, mit pseudorhombischer Symmetrie. $a:b:c = 3.9650:1:0.8535$; $\beta = 90^\circ 0'$. PJANITZKY. Dünnp Prismatische Kristalle nach der b-Achse mit einer Anzahl Makrodomen neben $\{100\}$, $\{101\}$, $\{001\}$, selten Endflächen. $(101):(100) = 77^\circ 51'$; $(100):(102) = 83^\circ 51'$; $(100):(331) = 76^\circ 46'$; $(331):(010) = 24^\circ 55'$. PJANITZKY (*Z. Kryst.* 20, 422). Nadelförmige, meist zu Büscheln vereinigte Kriställchen, auch derb. Spaltbar, sehr vollkommen nach $\{100\}$, unvollkommen nach $\{101\}$. Härte 1 bis 1.5. D. 4.5 bis 4.6. Kirschrot, etwas scharlachrot durchscheinend, diamantglänzend. Halbleiter der Elektrizität. — Schmilzt sehr leicht vor dem Lötrohr; beim Erhitzen im CO_2 -Strome erhält man ein schwarzes Glas von rotem Strich. Beim Erhitzen im H-Strom zersetzt es sich unter B. von H_2O und H_2S . ROSE (*Pogg.* 3, (1824) 452; 89, (1853) 318). HCl sowie KOH lösen beim Erhitzen, ersteres unter Entw. von H_2S . Eine 7%ige Lsg. von Weinsäure löst nicht. BAUBIGNY (*Compt. rend.* 119, 737; *C.-B.* 1894, II, 1056). — Das künstliche bildet nach 1) dargestellt eine orangerote M. REGNAULT, nach 2) ein schwarzes Pulver, SCHUMANN, nach 3) ein rotbraunes Pulver. SCHNEIDER. Wird von HCl leicht zers.

	Ber. von ROSE.	H. ROSE. Rotsp. v. BRÄUNSDORF.	BAUBIGNY. Rotspießgl.	REGNAULT. Nach 1)	SCHUMANN. Nach 2)
2Sb	76.25	74.45—75.66	75.13		
O	4.73	5.29—4.27			
2S	19.02	20.49	20.04	17.94	19.6
$\text{Sb}_4\text{O}_3\text{S}_4$	100.00				

c) SbO_3S . — Man mischt k. Lsgg. von Brechweinstein und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und kocht: der ausfallende, feurig rote Nd., wird mit W., A. und CS_2 gewaschen und bei 100° getrocknet. — In W. suspendiert ändert die Verb. bei zehnstündigem Einleiten von H_2S weder bei gewöhnl. Temp. noch bei 80° ihre Zus. oder Farbe; durch längere Einw. des direkten Sonnenlichtes verringert sich ihr Volum und die Farbe wird dunkler. FAKTOR (*Pharm. Post.* 33, (1900) 233; *C.-B.* 1900, I, 1211).

d) $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{S}$ oder $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{S}$. — Wird dargestellt wie c), jedoch unter Anwendung vorher zum Sd. erhitzter Lsgg. Dunkelbrauner Nd. FAKTOR.

e) *Verschiedene andere Oxysulfide.* — Die durch Zusammenschmelzen von Sb_2S_3 mit Sb_2O_3 , welche sich in jedem Verhältnis leicht mischen lassen, entstehenden Oxysulfide sind nach ROSE (*Pogg.* 89, (1853) 316) als isomorphe Mischungen verschiedener Oxysulfide anzusehen, zumal sie auch kristallinisch erhalten werden können. — Werden die geschmolzenen Massen rasch abgekühlt, so erstarren sie glasartig, und sind im allgemeinen um so heller rot (um so roter, ROSE), je mehr das Sb_2O_3 vorwaltet, dagegen um so dunkler (um so schwärzer, ROSE), je mehr Sb_2S_3 sie enthalten. Diese Körper heißen schon seit den ältesten Zeiten *Spießglanzglas*, *Vitrum Antimonii*. Erkalten die Schmelzen langsam, so erstarren sie kristallinisch und sind dann auch bei vorwaltendem Sb_2O_3 schwarz. Die glasartigen geben auf unglasiertem Porzellan einen roten, die kristallinen einen schwarzen Strich. Gießt man z. B. eine Schmelze von viel Sulfid mit wenig Oxyd tropfenweise in eine Porzellanschale, so sind die erstarrten Tropfen an ihrer Unterseite, wo sie mit dem kalten Porzellan in Berührung kamen, glasartig, schwarz diamantglänzend und von rotem Strich, im übrigen sind sie kristallinisch, schwarz, metallglänzend, von schwarzem Strich. Durchaus glasartig erhält man sie durch Eingießen der Schmelze in k. W. Schmilzt man mehr Oxyd mit weniger Sb_2S_3 und verfährt wie oben, so sind die Tropfen an der Außenseite vollkommen glasartig, von rötlicher Farbe, während das Innere trüblich und schwarz ist; der Strich des letzteren ist schwarz mit einem Stich ins Rötliche, der des ersteren ist scharlachrot. Durch sehr langsame Abkühlung läßt sich die ganze

Basen sind gleichfalls darstellbar, aber sehr unbeständig. REDENZ (*Arch. Pharm.* 236, (1898) 267). — Auch ein basisches Doppelfluorid, CsFl₃SbFl₃OH ist bekannt. — Doppelsalze mit *Chloriden* organischer Basen entstehen, wenn man die Basen mit HCl schwach ansäuert und mit SbFl₃ verdunstet. In ihnen verhält sich meistens Base:SbFl₃ = 1:1, doch sind auch solche vom Verhältnis 5:2 und 7:3 bekannt. Vgl. dieselben S. 777. REDENZ.

		RUFF u. PLATO.
Sb	44.2	45.0
Fl	55.8	55.2
SbFl ₃	100.0	100.2

b) Mit 2 Mol. H₂O. — Entsteht aus SbFl₃ bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit. RUFF u. PLATO.

		RUFF u. PLATO.
Sb	39.1	39.1
Fl	47.1	47.1
H ₂ O	14.3	13.8
SbFl ₃ ·2H ₂ O	100.5	100.0

Im Orig. vielleicht ber. und gef. vertauscht?

E. SbFl₃·5SbFl₅. — Wird erhalten nach Darst. 2) von SbFl₃·2SbFl₅ (F.), jedoch bei Anwendung eines Ueberschusses von SbFl₃. Bei 319° destilliert das überschüssige SbFl₃ ab, worauf der Sdp. sofort auf 378° (korr. 384°) ansteigt. Es destilliert eine farblose Fl., welche bei Erkalten sofort erstarrt. RUFF u. PLATO.

		RUFF u. PLATO.
Sb	65.4	65.1
Fl	34.6	35.1
SbFl ₃ ·5SbFl ₅	100.0	100.2

Enthielt 79.5 SbFl₃; ber. 80.4.

F. SbFl₃·2SbFl₅. — 1. Apparatur der Darst. wie bei TiFl₃ (Bd. III, 1.). Man läßt eine Mischung von wasserfreier HFl mit der Hälfte der ber. Menge von frisch mit Cl gesättigtem SbCl₃ bei 25 bis 30° sieden unter Anwendung eines mit Eis gut gekühlten Rückflußkühlers, welcher oben durch ein mit CaCl₂ gefülltes Kupferrohr vor Eintritt von Feuchtigkeit geschützt ist. Während der ersten acht Stunden findet lebhaftes HCl-Entw. statt, die später nachläßt. Destilliert man nun das Reaktionsprod., so geht bis ca. 90° zuerst HCl und HFl über, worauf der Kolben eine schwach gelbliche Fl. enthält, die beim Erkalten erstarrt und ca. 1 Mol. SbCl₃ auf 2 Mol. SbFl₃ enthält. Diese Mischung entwickelt über 90° lebhaft Cl, wobei sich SbCl₃ vollständig in SbCl₅ verwandelt, von 125 bis 225° destilliert ein Gemisch von SbCl₃, SbCl₅ und SbFl₅, worauf der Sdp. sprunghaft auf 384° (korr. 390°) steigt, bei welcher Temp. die Hauptmenge des Reaktionsprod. von der Zus. SbFl₃·2SbFl₅ übergeht. — 2. Aus geeigneten Mischungen von SbFl₃ und SbFl₅: destilliert man z. B. eine Mischung von 9 g SbFl₃ und 13 g SbFl₅, so gehen bei 155 bis 160° 5 g SbFl₃ über, worauf der Sdp. rasch auf 390° (korr.) ansteigt. — Dem SbFl₃ ähnliche, farblose, durchscheinend kristallinische M.; hygroskopisch, ohne Rückstand ll. in Wasser. Bei Ggw. geringer Feuchtigkeitsmengen nicht unersetzt destillierbar; dabei wächst der Gehalt an SbFl₃, während das SbFl₅ z. T. zu Sb₂O₃, resp. Sb₂O₄ zersetzt wird, die sich im Rückstande finden. Sdp. 390° (korr.). D.²¹ 4.188. Ein Vergleich mit den DD. der Komponenten zeigt erhebliche Kontraktion bei der Bildung. Zerfällt wenig über dem Sdp. wieder in die Komponenten, denn die Dampfdichtebestimmung im S-Dampf zeigt Mol.-Gew. 188 oder 192.3, ber. auf $\frac{1}{2}$ SbFl₃, 189.7. — Enthielt 62.8 SbFl₃; ber. 62.2. RUFF u. PLATO (*Ber.* 37, (1904) 367).

G. Weitere Doppelfluoride (?) — Vielleicht existieren noch die Verbb. SbFl₃·SbFl₅ und SbFl₃·4SbFl₅, doch ließ sich ihre Existenz nicht mit Sicherheit

anhängendem SbCl_3 durch Waschen mit Ae. SABANEJEW. — Kann direkt aus Spießglanzglas dargestellt werden, wenn man 1 T. desselben mit 3.5 T. NaCl , 2.5 T. konz. H_2SO_4 (statt der beiden letzteren verwendet LIEBIG auch konz. HCl) und 2 T. W. gegen zwölf Stunden lang fast bis zum Sieden erhitzt, die Fl. mit soviel W. verd., daß gerade noch die B. eines Nd. vermieden wird, dann filtriert und durch Zusatz von mehr W. fällt. SCHEELÉ. BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1806, 18). — Bildet sich auch beim Eingießen von schmelzendem SbCl_3 in nicht zu viel sd. W., sowie beim Erwärmen der käsigen Ndd., welche durch Zusatz von 1 bis 3 T. W. zu 1 T. SbCl_3 erhalten werden. SABANEJEW, PÉLIGOT, sowie MAC IVOR (*Chem. N.* 32, 229; *J. B.* 1875, 220) beobachteten seine Ausscheidung aus h. Lsgg. von Sb_2O_3 in der gerade genügenden Menge HCl beim Erkalten. COOKE erhielt es beim Verd. von Lsgg. des SbCl_3 in HCl und Weinsäure, wenn letztere in ungenügender Menge vorhanden war: eine Lsg., welche 2 g Sb in 30 ccm HCl enthält, gibt, wenn sie mit 5 g Weinsäure versetzt ist, beim Verd. mit W. sogleich eine Fällung; Lsgg., welche 7, 10 oder 20 g Weinsäure enthalten, lassen sich ohne Trübung bis zum Liter verdünnen. Aus den beiden ersteren scheidet sich jedoch das Oxychlorid beim Stehen kristallinisch aus, aus der letzteren beim Erhitzen, was auch bei den übrigen Vermehrung der Ausscheidung zur Folge hat. — WILLIAMS (*Chem. N.* 24, 225; *J. B.* 1871, 328) schreibt einem durch Einw. von sd. W. auf SbCl_3 dargestellten Oxychlorid eine der Formel $10\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{SbCl}_3$ entsprechende Zus. zu (gef. 75.66% Sb, 12.46% Cl); es ist indessen wahrscheinlich, das etwas anhaftendes Trichlorid den Körper verunreinigte. — Durch Erhitzen von SbCl_3 mit der zehnfachen Menge W. auf 200 bis 250° im geschlossenen Rohr erhielten MEBZ u. WEITH (*Ber.* 13, (1880) 210) nicht weiter untersuchte Kristalle. — Wird das Oxychlorid aus einer Fl. gefällt, welche H_2S enthält, so bildet es einen voluminösen, gelblichen Nd., der sich unter der Lsg. nach einigen Tagen in rote Kristalle verwandelt; dieses Oxychlorid enthält etwa 2% Sb_2S_3 . MALAGUTI. — 2. Durch Erhitzen von 1 Mol. SbCl_3 mit 3 Mol. A. im Rohr auf 140 bis 150° nach: $4\text{SbCl}_3 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{Sb}_4\text{O}_3\text{Cl}_2 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 5\text{HCl}$. SCHÄFFER; COOKE. — SbCl_3 vermag in der Siedehitze etwa 0.067 T. seines Gew. an Sb_2O_3 aufzulösen; die Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer perlgrauen krist. M., deren Zus. der Formel Sb_4OCl_2 entspricht; ber. 54.65% Sb, 44.44% Cl; gef. 54.75% Sb, 43.96% Cl. Dieser Körper zerfällt bei der Behandlung mit A. unter B. von $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, SCHNEIDER (*Pogg.* 108, (1859) 411); W. WILLIAMS (*Chem. N.* 24, (1871) 225).

Bildungswärme: $4\text{Sb}(\text{fest}) + 5\text{O}(\text{gasförm.}) + 2\text{Cl}(\text{gasförm.}) = \text{Sb}_4\text{OCl}_2(\text{fest}) + 328.8 \text{ Kal.}$ GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 57); OSTWALD (*Allgem. Chem.* II, 168).

Eigenschaften. — Weißes Pulver oder prismatische, bzw. tafelförmige Kriställchen des monoklinen Systems. Nach 1) in der Kälte dargestellt, seidenglänzende, schiefe Prismen mit Abstumpfungen an den stumpfen Ecken, BUCHHOLZ; JOHNSTON u. MILLER, SABANEJEW. Nach 1) aus weinsaurer Lsg. ausgeschieden, tafelförmige Kriställchen von etwa 1 mm. Durchmesser, meist zu Aggregaten vereinigt. Nach 2) stark glänzende Prismen, beiderseits meist gut begrenzt. — Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1.234:1:3.081$; $\beta = 121^\circ 2'$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, am einen Ende: $n\{331\}$, $o\{111\}$, $x\{112\}$, $y\{113\}$, am anderen Ende meist noch $c\{001\}$, $r\{101\}$. Prismatisch spießiger Habitus. $(110):(110) = 93^\circ 11'$; $(110):(112) = 23^\circ 18'$; $(112):(112) = 87^\circ 53'$; $(001):(112) = 45^\circ 57'$; $(001):(111) = 56^\circ 3'$; $(001):(101) = 97^\circ 38'$; $(111):(111) = 80^\circ 15'$. COOKE. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 494). D. des bei gewöhnl. Temp. aus Weinsäurelsg. kristallisierten: 5.014. — Wird auch durch den Strom von 300 Bunsenelementen nicht zersetzt. LAPSCHIN TICHANOWITSCH (*Bull. Acad. Pétersb.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51). Schmilzt beim hitzen ohne Zers. und zerfällt dann in SbCl_3 und Sb_2O_3 SABANEJEW; die Zers. beginnt bei 320°; zu ihrer Vollend.

bis zur Rotglut erhitzen. COOKE. Kaltes W. wirkt nicht sogleich ein; SABANEJEW; durch wiederholte Behandlung mit h. W. verliert es sämtliches Chlor. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 12, (1826) 79), DUFLOS (*Schw.* 67, (1833) 268), MALAGUTI. Erhitzt man im geschlossenen Rohr mit W. auf 150°, so bildet sich prismatisches Sb_2O_3 , DEBRAY (vgl. S. 678). Wss. Alkalien entziehen leicht sämtliches Cl (vgl. S. 679). — Löst sich in HCl und in Weinsäurelsg., SCHÄFFER; ist unl. in A. und Ae., SABANEJEW. Verwandelt sich beim Glühen mit S unter Entwicklung von SO_2 (und SbCl_3 oder Chlorschwefel?) in schwarzes Sb_2S_3 . GROUVELLE (*Schw.* 33, (1821) 431). HNO_3 verwandelt in Antimonnitrat, H_2SO_4 in Sulfat. BUCHHOLZ. Oxalsäure verwandelt in Antimonyloxalat. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 163).

	ber. SCHNEIDER.	JOHNSTON nach 1.	DUFLOS nach 1.	BUCHHOLZ nach 1.	PÉLIGOT nach 1.	MAC. IVOR nach 1.
48b	481.2	76.11	76.82		76.5	76.19
5Cl	80	12.65				
2Cl	71	11.24	11.25	10.37	10.05	11.1
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	632.2	100.00				12.49

SABANEJEW nach 1.	COOKE-RICHARDSON nach 1.	nach 2.	SCHNEIDER nach 3.	SCHÄFFER nach 2.
Mittel von 6 Darst.	Aus weinsaurer Lsg. 76.10		76.14 12.27 (Diff.) 11.59	75.83
11.24	11.22	11.17	100.00	11.19 (Mittel)

d) $\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{Cl}_2$? — Wird durch viel W. aus SbCl_3 niedergeschlagenes $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ unter der Rk-Fl., der etwas Weinsäure zugesetzt ist, längere Zeit (während eines Sommers) den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so wird es teilweise kristallinisch. Die kleinen, nadelförmigen, glänzenden Kriställchen werden durch Schlämmen von dem amorphen Oxychlorid getrennt; sie enthalten 5.87% Cl; ber. 5.88%. U. Mk. zeigen sie einheitliches Aussehen; sie erscheinen als rhombische, vielleicht auch monokline Prismen. COOKE. — Einen Cl-Gehalt von 5.65% fand SABANEJEW in einem amorphen Oxychlorid, welches er durch Zers. von SbCl_3 mit der hundertfachen Menge W. erhalten hatte. Diesem Körper läßt sich durch Behandlung mit W. nicht sämtliches Cl entziehen; nur durch anhaltendes Kochen läßt er sich völlig in Sb_2O_3 verwandeln. SABANEJEW.

Der auf Borneo in Hohlräumen von Antimon vorkommende *Sarawakit* scheint ein Antimonoxychlorid zu sein. Er bildet weingelbe bis grünlichgelbe, seltener farblose, stark glänzende Kriställchen, welche wahrscheinlich dem tetragonalen System angehören. FRENZEL (*Tschermak's Miner. Mitt.* 1877, 300; *J. B.* 1877, 1286).

B. *Oxychloride des fünfwertigen Antimons.* — Der durch Einw. von einem Mol. W. auf SbCl_3 entstehende Körper wurde von DAUBRAWA für SbOCl gehalten, ist indessen nach ANSCHÜTZ u. EVANS als $\text{SbCl}_2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 746) anzusehen.

a) Sb_2OCl_3 und b) $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$. — Durch Erhitzen von 1 Mol. Sb_2O_5 , (dargestellt aus SbCl_3 und H_2O) mit 3 Mol. SbCl_3 im geschlossenen Rohr auf 140° entstehen diese beiden Oxychloride. Man trennt sie durch Erhitzen des Rohres auf etwa 90°, bei welcher Temp. nur a) schmilzt und abgegossen werden kann. — a) bildet auf Thon im Vakuum getrocknet eine weiße, kristallinische Masse. Schmilzt bei 85°. Zerfällt beim Erhitzen bis zum Sieden unter Verflüchtigung von Cl und SbCl_3 und Hinterlassung von Sb_2O_5 . Zerfließt rasch an der Luft und wird durch W. zersetzt. Ll. in Lsg. von Weinsäure, unl. in CS_2 . — b), welches in geringerer Menge gebildet wird, besteht aus gelblichen Kristalle von Schmp. 97.5°. W. WILLIAMS (*Cher* . B. 1871, 329).

WILLIAMS.			WILLIAMS.		
3Sb	43.39	43.46	3Sb	53.93	53.89
O	1.90		40	9.44	
13Cl	54.71	54.75	7Cl	36.62	36.56
Sb ₂ OCl ₃	100.00		Sb ₂ O ₂ Cl ₂	100.00	

III. Antimon, Chlor und Stickstoff. Uebersicht: A. Antimontrichlorid-Ammoniak, S. 754. — B. Ammoniumchlorid-Antimontrichlorid, S. 754. — Doppelverbb., welche SbCl₃ enthalten, S. 754. — D. Antimonpentachlorid-Ammoniak, S. 755. — E. Ammoniumchlorid-Antimonpentachlorid und ähnliche Verbb., S. 755. — F. Antimontrichlorid und Stickstoffdioxyd, S. 756. — G. Antimonpentachlorid und Oxyde oder Oxychloride des Stickstoffs, S. 756.

A. *Antimontrichlorid-Ammoniak.* a) SbCl₃, NH₃. — Bildet sich beim Erkalten von geschmolzenem SbCl₃ in einer NH₃-Atmosphäre. H. ROSE: DÉHERAIN (*Compt. rend.* 52, 734; *J. B.* 1861, 150); bereits GROUVELLE hatte beobachtet, daß NH₃ von SbCl₃ absorbiert wird; in festem Zustande geht diese Absorption sehr langsam vor sich. ROSE. — Harte M., verliert beim Erhitzen sämtliches NH₃ und hinterläßt reines SbCl₃. Zerfließt auch bei langem Verweilen an der Luft nur langsam, viel langsamer als SbCl₅. ROSE. HCl verwandelt in SbCl₃, NH₄Cl. DÉHERAIN.

		H. ROSE.
SbCl ₃	92.99	92.43
NH ₃	7.01	7.57
SbCl ₃ , NH ₃	100.00	100.00

b) SbCl₃, 2NH₃. — Entsteht beim Einleiten von NH₃ in fl. SbCl₃ oder in erwärmtes SbCl₅. — Gelblichweißer, kaum kristallinischer Körper. Flüchtig und beständig. HCl verwandelt in SbCl₃, 2NH₄Cl. DÉHERAIN.

c) SbCl₃, 3NH₃. — Ist wahrscheinlich der Hauptbestandteil des Nd., welcher beim Einleiten von NH₃ in eine Lsg. von SbCl₃ in Aceton entsteht. Weiß, luftbeständig; entw. beim Erhitzen NH₃. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 4332).

B. *Ammoniumchlorid-Antimontrichlorid.* a) NH₄Cl, SbCl₃. — Entsteht aus A. a) durch Addition von HCl. — Lange, farblose, wenig beständige, sehr zerfließliche Nadeln. DÉHERAIN.

b) 2NH₄Cl, SbCl₃. — Kristallisiert aus einer Lsg. von 2 Mol. NH₄Cl und 1 Mol. SbCl₃. JAQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, (1837) 128). Nach POGGIALE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1180; *Ann.* 56, (1845) 243) scheidet sich aus einer Mischung von NH₄Cl und SbCl₃ bei mäßiger Konz. zunächst die Verb. 3NH₄Cl, SbCl₃, 1.5H₂O in rechtwinkligen Säulen und hierauf b) mit 1 Mol. H₂O aus. — 2. Aus A. b) und HCl. DÉHERAIN. — Nach 1) wasserfreie, farblose, sechsseitige Pyramiden, JAQUELAIN, desgl. nach 2), DÉHERAIN, jedoch mit 1 Mol. H₂O; Würfel oder Pyramidenwürfel, POGGIALE. Wird an der Luft undurchsichtig und gelb wird durch viel W. zers. POGGIALE.

		JACQUELAIN.
Sb	806.4	37.7
2NH ₄	224.92	51.7
5Cl	1106.5	10.5
2NH ₄ Cl, SbCl ₃	2137.82	99.9
		100.0

C. *Doppelverbindungen, welche SbCl₄ enthalten.* a) 2NH₄Cl, SbCl₄. — Nur in isomorpher Mischung mit der analogen Sn- oder Pt-Verb. erhältlich. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* 38, (1905) 1064).

b) 3NH₄Cl, SbCl₃; NH₄Cl, SbCl₄. — Wird dargestellt wie das Rb-Salz 2(3RbCl, SbCl₃); 2RbCl, SbCl₄, entsteht aber auch, wenn SbCl₃ und SbCl₅ in beliebigen Verhältnissen vorhanden sind. Braune, glänzende, sechsseitige Blättchen. WEINLAND u. SCHMID.

		WEINLAND u. SCHMID.
Sb	31.79	31.76
Cl	56.26	55.94
NH ₄	11.95	11.39
4NH ₄ Cl, SbCl ₃ , SbCl ₄	100.00	99.00
		99.85

Fünfwertiges Sb: 8.22; 8.03. Ber. 7.95.

c) Sb₂S₃Cl₂. — Bildung vgl. bei b). Kleine, kaum durchsichtige Prismen OUVREARD.

d) Sb₂S₁₁Cl₂. — Entsteht bei der Behandlung von a) mit absol. Alkohol. Man trägt a) in absol. A. ein und wäscht den sich bildenden Nd gründlich aus. In den A. geht hauptsächlich SbCl₃ über, aber auch etwas Sb₂S₃, wofür als Sulfochlorid; W. fällt daraus einen lichtgelben, schwefelhaltigen Nd. — Amorphes, rötlichgelbes, stark abfärbendes Pulver. Zerfällt beim Erhitzen in SbCl₃ und Sb₂S₃. Verd. HCl zersetzt bei gewöhnl. Temp. allmählich unter Abscheidung von schwarzem Sb₂S₃, während SbCl₃ gelöst wird; Erhitzen beschleunigt diesen Vorgang. Konz. HCl löst beim Erwärmen völlig unter Entw. von H₂S. SCHNEIDER.

			SCHNEIDER.
8Sb	962.4	69.41	69.29
11S	352	25.53	25.18
2Cl	71	5.16	5.34
Sb ₂ S ₁₁ Cl ₂	1885.4	100.00	99.81

Das durch H₂S aus chlorwasserstoffsauren Lagg. von SbCl₃ gefällte, lebhaft gelbrote Sb₂S₃ enthält durch Auswaschen nicht zu entfernendes Cl; der Körper schwärzt sich schon beim Erwärmen im Wasserbade unter Abgabe von SbCl₃; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigen sich SbCl₃, etwas H₂O und H₂S, während 90% Sb₂S₃ zurückbleiben. GMELIN (5. Aufl. d. B., Bd. II, S. 774). Auch bei einem Ueberschuß von H₂S enthält der Nd. SbCl₃, welches beim Erhitzen entweicht. JOHNSTON (*N. Edinb. Phil. J.* 18, 43). — Vgl. Darst. von amorphem Sb₂S₃, S. 703.

Ueber die bei B. dieser Sulfochloride auftretenden Wärmetönungen: BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 10, 130; C.-B. 1886, 182).

C. *Sulfochlorid des fünfwertigen Antimons.* SbSCl₃. — 1. Bei Einw. von trockenem H₂S auf SbCl₃ bildet sich unter Erwärmung und Entw. von HCl eine kristallinische M. von SbSCl₃. CLOËZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 374; J. B. 1850, 319). — 2. Bei der Einw. von CS₂ auf SbCl₃ in der Kälte (vgl. S. 745). BERTRAND u. FINOT. — Weiße, kristallinische, leicht schmelzbare M. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in S und SbCl₃. Ist an trockener Luft beständig; zerfließt an feuchter zu einer Fl., welche S verteilt enthält. W. zers. in Oxychlorid von Sb^{III} und S, Weinsäurelsg. unter Abscheidung von Sb₂S₃ und wenig Sb₂O₃. CLOËZ.

V. *Antimon, Chlor und Selen.* A. SbCl₃,SeCl₄. — Durch Einw. von trockenem Cl auf eine erkaltete Schmelze von Sb und Se, welche etwas weniger Sb enthält, als der Zus. SbSe entspricht, entsteht zuerst eine braune Fl., die durch fortgesetztes Ueberleiten von Cl in eine weißliche M. übergeht; durch Aufstreichen auf Thon von überschüss. SbCl₃ zu befreien. — Gelblich weißes, trockenes Pulver, das an der Luft raucht und sehr rasch zerfließt. Nicht unzers. flüchtig; ll. in Wasser. WEBER (*Pogg.* 125, (1865) 81).

		WEBER.
Sb	23.20	23.56 24.58
Se	15.15	14.85 14.65
Cl	61.65	61.16 61.59
SbCl ₃ ,SeCl ₄	100.00	99.57 100.82

B. SbCl₃,SeOCl₂. — Die Komponenten mischen sich unter Erwärmung; beim Erkalten scheidet sich die Verb. in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus, die auf Thon von der Mutterlauge befreit werden. Ist schmelzbar; zerfließt schnell an der Luft. WEBER (*Pogg.* 125, (1865) 328).

		WEBER.
Sb	25.95	26.24
Se	16.95	16.12
O	3.47	
Cl	53.63	52.28
SbCl ₃ ,SeOCl ₂	100.00	

C.-B. 1901, I, 989); 264, GARELLI u. BASSANI (*Atti dei Linc.* [5] 10, I, 23; *J. Chem. Soc.* 80, (1901) 373). — Frisch bereitet geruchlos. COOKE. — Lsg. in CS₂, NICKLES. Wird von erwärmtem AsBr₃ zu einer durchsichtigen blaßgelben Fl. gelöst; ein Gemisch, das bei 47° schmilzt besitzt D⁴⁰⁰. RETGERS (*physik. Chem.* 11, (1893) 339).

Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; W. zers. augenblicklich unter Abscheidung von Oxybromid (vgl. S. 761). SERULLAS. In Weinsäure löst es sich ohne Abscheidung von Oxybromid. COOKE. — NO ist ohne Einw. auf das in CHCl₃ gelöste SbBr₃. Beim Einleiten von NO₂ in eine solche Lsg. scheidet sich 2Sb₂O₅.N₂O₅ (vgl. S. 698) ab. THOMAS. — HNO₃ greift bei gewöhnl. Temp. nicht an, beim Erwärmen zersetzt sie es unter Entw. von Br und Abscheidung von Antimonnitrat; auch H₂SO₄ wirkt erst beim Erwärmen. LÖWIG (*Repert.* 29, 266). — Ueber Einw. von P vgl. Antimonphosphid, S. 768. — BBr₃ löst SbBr₃ ohne chemische Einw. TABILE (*Compt. rend.* 132, (1901) 204). — Beim Erhitzen mit absol. A. entsteht Oxybromid (vgl. S. 761) COOKE. — Löst sich in wasserfreiem Ae.; die Lsg. trennt sich in zwei Schichten, deren untere klebrig ist und aus einer Verb. von SbBr₃ und Ae. besteht. Gibt eine Verb. mit Pyridin. HAYES (*J. Chem. Soc.* 24, (1902) 360). Verbindet sich ferner mit Terpenen zu unbeständigen, roten oder violetten Körpern; auch das aus CS₂ umkristallisierte SbBr₃ ist mit einer violetten Substanz vermengt, welche aus einer Verb. von SbBr₃ mit einem Kohlenwasserstoff bestehen soll. NICKLES (*Compt. rend.* 52, (1861) 396; *J. Pharm. Chim.* [3] 41, (1862) 146; *J. prakt. Chem.* 83, (1861) 259). — Von Verbb. mit Metallbromiden sind solche von K, Rb, Ca und Mg bekannt; in diesen stehen Metallbromid und SbBr₃ im Verhältnisse 1:1; 7:3 (bzw. 23:10) und 3:2. Die Doppelsalze der Alkalimetalle sind gelb, diejenigen der Erdalkalimetalle farblos. Sie werden durch W. zers.; einige lassen sich aus HBr umkristallisieren. Die Doppelsalze mit CaBr₂ und MgBr₂ zerfallen bei gewöhnl. Temp. in ihre Bestandteile.

COOKE fand 66.665% Br im SbBr₃; über diese Analyse vgl. Atomgewichtsbest., S. 662.

B. *Antimonpentabromid*. SbBr₅. — Bildet sich bei der Einw. von SbH₃ auf eine chlorwasserstoffsäure Lsg. von Br in KBr, nach: SbH₃ + 8Br = SbBr₅ + 3HBr, sowie beim Lösen von SbBr₃ in einer chlorwasserstoffsäuren Lsg. von KBr. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* 108, 546; *Ann. Chim. Phys.* [6] 18, 67; C.-B. 1889, I, 532). Wurde nicht isoliert; existiert jedoch in Lsg. Die Molekulargröße in sd. Br. erwies sich als einfach. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 853). — Die unter C) erwähnten Verbb. können als Doppelverbb. des SbBr₅ aufgefaßt werden.

C. *Bromantimonsäuren*. (Vgl. Chlorantimonsäuren, S. 747). a) *Allgemeines*. — In freiem Zustande ist nur die Metabromantimonsäure bekannt. Auch Derivate anderer Bromantimonsäuren sind nur in spärlicher Anzahl dargestellt worden. Es sind dies die Körper (Näheres über dieselben in den betr. Abschnitten):

- | | |
|---|---|
| 1) 3CsBr, 2SbBr ₅ , 2H ₂ O | 2) 2BeBr ₂ , 3SbBr ₅ , 18H ₂ O |
| 3) 2AlBr ₃ , 5SbBr ₅ , 24H ₂ O | 4) 2[C ₆ H ₅ N, HBr], SbBr ₅ |
| 5) 2[C ₆ H ₇ N, HBr], SbBr ₅ | 6) 2[C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ , HBr], SbBr ₅ |

4) bis 6) würden sich von einer Pyrobromantimonsäure ableiten. Darstellung und Eigenschaften von 1) bis 3) wie die der Metabromantimonate (vgl. bei c).

b) HSbBr₃, 3H₂O. (*Metabromantimonsäure*). — Kristallisiert leicht aus einer mit sehr viel Br versetzten Lsg. von SbBr₃ in sehr wenig konz. HBr über H₂SO₄. — Hygroskopische, unregelmäßige, sechsseitig schwarze Tafeln, welche an der Luft unter Uebergang in SbBr₃ ziemlich beständig sind. W. zersetzt sogleich unter Abscheidung von Antimon in der Atmosphäre beständiger. WEINLAND u. FEIGZ (*Ber.* 3

Kristalls und schreitet schnell fort; kühlt man schnell ab, so gelingt es, die Umwandlung aufzuhalten. Aeußerlich verändert sich nur die Farbe des Körpers, man erkennt seine Strukturänderung an dem Uebergang der optisch zweiachsigen Kristalle in optisch einachsige. Vergleicht man die Schmp. der Halogenverbb. des Sb, (SbCl_3 : 72° ; SbBr_3 : 93° ; SbJ_3 : 167°), so findet man als Differenz zwischen den Schmp. des SbCl_3 und SbBr_3 , 21° , als Differenz zwischen SbBr_3 und SbJ_3 , 74° ; würde die letztere Differenz gleichfalls 21° betragen, so läge der Schmp. des SbJ_3 bei 114° , also bei derjenigen Temp., bei welcher das rhombische Jodid in das trigonale übergeht. COOKE nimmt an, daß das rhombische Jodid bei 114° schmilzt, und daß dann die freigewordenen Moleküle sich in die stabilere trigonale Form umlagern. Nach COOKE entsteht die rhombische und monokline Modifikation durch Aneinanderlagerung von je 3 Mol. SbJ_3 , während die trigonale durch Uebereinanderlagerung je dreier Mol. gebildet wird. — Löst sich in CS_2 mit grünlichgelber Farbe.

γ) *Monoklines*. — Die Kristalle zeigen prismatische oder tafelförmige Form, die erstere mehr, wenn sie sich aus jodhaltigen Lsgg. ausgeschieden haben. $a:b:c = 1.6408:1:0.6682$; $\beta = 109^\circ 44'$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{210\}$, $p\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $o\{211\}$. Tafelförmig bisprismatisch. $(210):(210) = 75^\circ 21'$; $(001):(210) = 74^\circ 30'$; $(001):(211) = 53^\circ 50'$; $(211):(211) = 61^\circ 36'$; $(011):(011) = 64^\circ 20'$. Sehr deutliche Spaltbarkeit nach c. COOKE. GROTH (*Chem. Krist.* I, 227). — *Grünlichgelb*, wie die rhombische Form, auch *citronengelb*. Dunkelbraune Kristalle enthalten freies Jod. — D.²² 4.768. Geht beim Erhitzen auf 125° unter allmählichem Dunkelwerden in die trigonale Form über; in einzelnen Fällen ist die Verwandlung auch eine plötzliche. Mit J verunreinigte Kristalle werden schon im Wasserbade umgewandelt. Aus der gelben Lsg. in CS_2 scheidet sich beim Verdunsten der größte Teil des Jodids in trigonaler, der kleinere wieder in monokliner Form aus. COOKE.

c) *Chemisches Verhalten*. — Läßt sich im H-Strom unzers. destillieren. MAC IVOR. — Die drei Modifikationen werden an der Luft, namentlich wenn sie dem Lichte ausgesetzt sind, schon bei gewöhnl. Temp. ziemlich rasch undurchsichtig, infolge von B. eines Ueberzuges von Oxyjodid und Verflüchtigung von J. Frisch im CO_2 -Strom sublimierte Proben besaßen einen mittleren J-Gehalt von 76.05%; waren dieselben aber aus CS_2 umkristallisiert, so enthielten sie nur 75.83%. Wird SbJ_3 zum Sd. erhitzt und kommt sein Dampf mit der Luft in Berührung, so findet sofort B. von Oxyjodid statt und violetter J-Dampf tritt auf. COOKE. Verdampft man es im O-Strome, so verbrennt es unter B. von Sb_2O_3 . MAC IVOR. — Das Verhalten der CS_2 -Lsgg. gegen Luft und Licht vgl. SbOJ . — W. zersetzt unter Abscheidung eines gelben Oxyjodides und B. einer roten Fl., welche eine Lsg. von SbJ_3 in HJ darstellt. SERULLAS. — NO ist ohne Einw. auf in CHCl_3 gelöstes SbJ_3 . Beim Einl. von NO, in eine Lsg. von SbJ_3 in Ae. scheidet sich $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ (vgl. S. 698) aus. THOMAS (*Compt. rend.* 120, (1895) 1117). — Wss. NH_3 verwandelt in ein gelblich weißes Pulver. BRANDES. — HNO_3 zersetzt SbJ_3 rasch unter Abscheidung von J; eine solche von D. 1.2 wirkt nicht sogleich ein, greift aber schon nach kurzer Zeit das Jodid heftig an; konzentriertere SS. zers. sogleich. MAC IVOR. — Beim Ueberleiten von H_2S bei 150° entsteht SbSJ , OUVREARD. — Konz. H_2SO_4 zersetzt schon bei gewöhnl. Temp. unter Ausscheidung von Jod, BRANDES; eine S. mit einem W.-Gehalt von etwa 17% wirkt in der Kälte nicht ein, heftig aber schon bei mäßigem Erwärmen. MAC IVOR. — In flüssigem Cl entsteht ein unl. Rk.-Prod. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 99). Gasförmiges Cl führt in SbCl_3 über, Br in SbBr_3 , gleichzeitig wird ClJ bzw. BrJ gebildet. Durch schmelzendes ClJ wird SbJ_3 in SbCl_3 verwandelt. MAC IVOR. — Löst sich in konz. HCl in der Kälte ohne Zers. zu einer gelben Fl., aus welcher W. ein weißes Oxyjodid fällt; erhitzt man, so entsteht SbJ_3 , und Wasser fällt einen weißen Nd. BRANDES, MAC IVOR. — Wss. HJ löst mit gelber Farbe. MAC IVOR.

schiedenen Salzes aus der Fl. von neuem CO_2 ein, so erhält man wiederum eine Fällung des Salzes, und es kann auf diese Weise das gesamte KSbO_3 in d) verwandelt werden. v. KNORRE u. OLSCHESKY. Ebenso durch Einleiten von CO_2 in die k. bereitete Lsg. von b, β). DELACROIX. Auch durch sehr vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, wobei die Rk. stets noch alkal. bleiben muß, läßt sich das Salz darstellen. BUCHNER (*Repert.* 66, 168), FIGUIER. — 2. Scheidet sich bei längerem Kochen von c) mit H_2O , sowie auf Zusatz von K_2SO_4 zu einer sd. Lsg. von c) in geringer Menge aus. HEFFTER. — 3. Kocht man Antimonsäure mit überschüss. KOH , verdampft zur Trockne und glüht, so bleibt bei der Behandlung mit sd. W. eine kleine Menge von d) zurück. BUCHNER. Vgl. S. 691. — 4. Scheidet sich bei der Behandlung von Sb_2S_3 mit mäßig konz. wss. KOH ab, vgl. $\text{K}_2\text{HSbO}_3\text{S}_2$ (S. 789). RAMMELSBERG. — 5. Man verpufft ein Gemenge von Sb oder Sb_2S_3 mit KNO_3 und zieht das Rk.-Prod. mit W. aus. FIGUIER. — Blendend weißes, feines Pulver. An der Luft getrocknet, besitzt es wechselnden W.-Gehalt, zwischen 19.05 und 24.09%; HEFFTER gibt etwa 13% an; bei 100° getrocknet entspricht die Zus. der Formel $\text{K}_2\text{H}_3\text{Sb}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ber. 9.89%; gef. 9.80% H_2O). Beim Trocknen bei allmählich gesteigerter Temp. verliert es folgende Wassermengen:

Temp.	125	150	175	200	225	250	280	350	Glühtemp.
% H_2O	1.02	2.13	3.18	4.00	4.81	5.46	6.30	6.47	9.80

Bei etwa 245° entspricht der W.-Gehalt der Formel $\text{K}_2\text{H}_3\text{Sb}_2\text{O}_{10}$, ber. 4.49%, gef. 4.59%; bis 350° nimmt er dann nicht mehr beträchtlich ab. v. KNORRE u. OLSCHESKY. — Rötet feuchtes Lackmuspapier. HEFFTER. — Swl. in k. und h. W. Erhitzt man es mit W. im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 180°, so scheint es zersetzt zu werden; eine beträchtliche Menge K-Antimonat geht in Lsg. und die filtrierte, neutral reagierende Fl. fällt Na-Salze sofort kristallinisch (vgl. b, β). v. KNORRE u. OLSCHESKY. — Löst sich beim Kochen in konz. wss. KOH und scheidet sich beim Erkalten größtenteils unverändert wieder aus; um es in c) zu verwandeln muß es mit KOH geschmolzen werden. FRÉMY.

Geglüht.	HEFFTER.		Gef. Mol. Verhältn.
	Nach 2) durch Fällung mit K_2SO_4	Nach 2) durch Kochen mit Wasser.	
K_2O	15.41	15.79	2
Sb_2O_3	84.59	84.21	3
$\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_{17}$	100.00	100.00	

Lufttrocken.	HEFFTER.		v. KNORRE u. OLSCHESKY.	GUTHBOURG.
	nach 1)	nach 1)		
$2\text{K}_2\text{O}$	13.62	13.21		10.97
$3\text{Sb}_2\text{O}_3$	73.09	67.03		76.73
$n\text{H}_2\text{O}$	12.99	19.76		12.30
$\text{K}_2\text{H}_3\text{Sb}_2\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	99.70	100.00		100.00

In $\text{K}_2\text{O}:\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ sich verhalten wie 1.90:3:9.47; 2.01:3:15.71; 1.46:3:8.54.

e) *Sog. Kaliumtriantimonate.* a) $\text{K}_2\text{O}, 2\text{Sb}_2\text{O}_3$? — Neutralisiert man die freie Säure mit KOH gegen Phenolphthalein, so tritt bei dieser Sättigungsstufe Neutralität ein. Das Salz ließ sich jedoch, im Gegensatz zum Tetraantimonat (f), nicht isolieren. Die wässrige Lsg. wird beim Kochen wieder sauer; neutralisiert und kocht man abwechselnd, so erhält man die Lsg. schließlich bei der Zus. $4\text{K}_2\text{O}, 5\text{Sb}_2\text{O}_3$ auch beim Kochen neutral. Diese Lsg. setzt in der Ruhe ein amorphes Salz ab und behält $\text{K}_2\text{H}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$ gelöst. DELACROIX. — $2\text{K}_2\text{O}, 3\text{Sb}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$. — Man behandelt die Lsg. der freien Säure mit überschüssigem KOH und fällt mit Alkohol. Amorph. DELACROIX.

	DELACROIX.	
	K_2O	Sb_2O_3
	14.20	14.82
	72.26	71.87
	13.54	13.14
$2\text{K}_2\text{O}, 3\text{Sb}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	100.00	99.83
bei 180° 3 Mol. H_2O , enthält dann noch 9.71; 9.50 H_2O . Enthält nach d) wässern durch Erhitzen 15.97; 16.20 K_2O , ber. 16.37.		

b) $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Saurer Brechweinstein. — Man dampft die Lsg. von $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ in sd. wss. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ zum Sirup ein, welcher beim Abkühlen leicht kristallisiert. KNAPP. Dasselbe Salz soll sich auch aus der bei der Darst. des neutralen Salzes abfallenden Mutterlauge erhalten lassen. KNAPP. Wahrscheinlich ist diese Angabe nur dadurch veranlaßt, daß KNAPP säurehaltiges Sb_2O_3 verwandte. GMELIN (*Handb. d. org. Chem.* (1852) 2, 412). — Wasserhelle, schiefe, rhombische Säulen, welche an der Luft verwittern, bei 100° 9.22 % H_2O (5 Mol.) verlieren, porzellanartig werden und bei starkem Erhitzen zu einer durchsichtigen, gummiartigen M. schmelzen. A. fällt aus der wss. Lsg. die Verb. a), während Weinsäure in Lsg. bleibt. KNAPP. PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, (1847) 291).

	berechnet.	PÉLIGOT. gefunden.
Sb_2O_3	30.5	30.0
H	2.3	2.7
C	19.1	19.5 18.7

c) $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$. — 1. Man konzentriert die sd. Lsg. der Komponenten und läßt erkalten. — 2. Aus der wss. Lsg. von 1 Mol. $\text{K}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$, 1 Mol. $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$ und 1 Mol. von b). — 3. Man teilt eine Lsg. von b) in zwei gleiche Teile, fällt aus dem einen das Sb genau mit K_2CO_3 aus und vermischt das Filtrat mit dem anderen Teil. — 4. Aus einer wss. Lsg. von 9 T. $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ und 4 T. Weinsäure kristallisiert anfangs wieder $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$, dessen Mutterlauge man stark eindampft und langsam erkalten läßt. Die durchsichtige, terpeninartige M. kristallisiert allmählich zu einer schneeweißen Kristallm., welche man zentrifugiert und mit wenig k. W. auswäscht. — Kleine, perglänzende Blättchen, die kein Kristallw. enthalten. Wl. in W., durch A. aus der Lsg. fällbar. KNAPP.

			KNAPP.
$4\text{K}_2\text{O}$	377.6	21.05	20.15
Sb_2O_3	206	17.06	17.30
19H	19	2.12	2.30
32C	384	21.41	22.07
430	688	38.36	38.28

$\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$	1793.6	100.00	100.00
---	--------	--------	--------

C. Ammoniumnitrat mit Kaliumantimonyltartrat. $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$. — Darst. und Eigenschaften vgl. bei $\text{NaNO}_3, 2\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$. Kristallisiert schwierig und erst auf Zusatz von A., jedoch in wohlausgebildeten Kristallen. MARTENSON.

D. Sb_2O_3 mit $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$. — Geglühtes Sb_2O_3 löst sich nicht in wss. $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$. GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 137); es löst sich schwierig beim Kochen: dagegen löst sich das Hydrat leichter und das Filtrat erstarrt beim Erkalten; beim Eindampfen hinterläßt es eine rissige, gummiartige Masse. H. ROSE (*Pogg.* 47, (1839) 339); A. ROSE (*Pogg.* 51, (1840) 170).

E. Sb_2O_3 mit $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$. — 1. H_2SbO_4 , viel langsamer Sb_2O_3 , löst sich in 1.33 T. in W. gelöstem $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ zu einer gelben, salzig süßlich schmeckenden Fl., welche nicht durch HCl , und durch H_2S nur bei Ggw. von HCl fällbar ist. Beim Abdampfen dieser Lsg. hinterbleibt eine gelbe M., ll. in W., gummiartig. GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 128); A. ROSE. Amorph, sl., MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 73, (1840) 396). — 2. Drei T. KSbO_3 lösen sich in 4 T. $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ zu einer Lsg. von ähnlichen Eigenschaften. GEIGER (*N. Tr.* 3, 1, (1818) 460). — 3. Die Lsg. von KSbO_3 in Weinsäure ist dicklich, läßt sich schwer filtrieren, gibt mit H_2S einen gelben, in einigen Stunden gelbrost werdenden Nd. und hinterläßt beim Verdunsten eine zähe, gummiartige Masse. BUCHNER (*Repert.* 66, 171).

Beim Digerieren von 1 T. Spiegglanzglas, 1 T. Borsäure und 2 T. $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$ mit W., Filtrieren und Eindampfen entsteht eine gummiartige Masse. BERGMANN.

F. Antimontrifluorid-Kaliumoxalate. — Die Verbindungen werden auf selbe Weise dargestellt wie die analogen NH_4 -Salze von FRÖHLICH [, 2 777) und besitzen dieselbe Zus. wie diese.

Antimon und Rubidium.

GODEFFROY stellte zuerst Doppelsalze von SbCl_3 mit RbCl und CsCl dar (1874).

A. Rubidiumchlorid-Antimontrichloride. a) $\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Wird aus chlorwasserstoffsäuren Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 6, 8 oder 10 Mol. SbCl_3 erhalten. Die Kristallisation aus der übersättigten Lsg. läßt sich durch Reiben mit einem Glasstabe oder Schütteln befördern. — Lange, farblose, glänzende, sich an der Luft äußerst rasch trübende, tafelförmige Kristalle des monoklinen Systems. $a:b:c = 1.699:1:0.820$. $\beta = 90^\circ 31' \frac{1}{2}$. Rektanguläre Tafeln nach $a\{100\}$, begrenzt von $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, untergeordnet $\{011\}$, $t\{021\}$, $p\{221\}$. $(110):(110) = 60^\circ 57'$; $(100):(001) = 89^\circ 28' \frac{1}{2}$; $(101):(001) = 25^\circ 51' \frac{1}{2}$; $(001):(011) = 39^\circ 21'$; $(001):(021) = 58^\circ 37'$; $(221):(100) = 63^\circ 6'$. Ebene der opt. Achsen b. WHEELER. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 452). — Schmp. 77° . WHEELER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 269; *Z. anorg. Chem.* 5, (1893) 253).

		Aus RbCl u. 10SbCl_3	WHEELER. RbCl u. 8SbCl_3	RbCl u. 6SbCl_3
Rb	14.44	14.61	14.74	15.07
Sb	40.54	40.75	41.09	40.97
Cl	41.98	41.83	41.11	
H_2O	3.04	3.20	3.18	3.08

$\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100.00 100.39 100.12
b) $\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$. — Kristallisiert aus chlorwasserstoffsäuren Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 3 oder 4 Mol. SbCl_3 ; aus Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 2.5 Mol. SbCl_3 erhält man ein Gemenge von b) und c). WHEELER. Scheidet sich aus Lsgg. aus, die einen großen Ueberschuß an SbCl_3 enthalten. REMSEN u. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* 14, 155; *C.-B.* 1892, I, 396). — Farblose, langgestreckte Kristalle, die an der Luft ihren Glanz verlieren. REMSEN u. SAUNDERS. Zeigt keinen bestimmten Schmp. WHEELER. Kristallisiert monoklin. $a:b:c = 1.732:1:1.085$. $\beta = 114^\circ 26'$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $d\{101\}$, $e\{101\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$. Prismatisch parallel der b-Achse. $(100):(001) = 65^\circ 34'$; $(110):(100) = 57^\circ 37'$; $(101):(001) = 37^\circ 36'$; $(101):(001) = 24^\circ 22'$; $(001):(111) = 56^\circ 52'$; $(111):(101) = 46^\circ 23'$. Ebene der opt. Achsen \perp b. WHEELER. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 442).

	ber. WHEELER.	REMSSEN u. SAUNDERS.	Aus RbCl u. 4SbCl_3	Aus RbCl u. 3SbCl_3
Rb	24.61	24.23	23.67	23.96
Sb	34.53	35.06	35.38	34.99
Cl	40.86	40.62	40.70	40.73

$\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$ 100.00 99.80 99.75 99.68
c) $3\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$. — Kristallisiert aus chlorwasserstoffsäuren Lsgg. von 1 Mol. RbCl und 1.5 bis 2 Mol. SbCl_3 , in letzterem Falle mitunter gleichzeitig mit d). WHEELER. Aus Lsgg. von d) in verd. HCl , denen ein „beträchtlicher“ Ueberschuß von SbCl_3 zugesetzt worden war, hatten schon REMSEN u. SAUNDERS ein hellgelbes Salz erhalten; sie legten ihm jedoch die Formel $5\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$ zu, allerdings nur vorläufig, da ihre Analysenergebnisse nicht übereinstimmend waren. Die Formel $3\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$ erhält dadurch große Wahrscheinlichkeit, daß andere Doppelhalogenide dieser Zus. existieren, und daß das Salz isomorph ist mit den Doppelbromiden und -jodiden des As und Sb dieser Zus., über welche bei letzteren kein Zweifel besteht. WHEELER. — Blaßgelbe Kristalle. Trigonal rhomboedrisch; $\alpha = 110^\circ 54'$; $(a:c = 1:0.5625)$. Beobachtete Formen $r\{100\}$, $a\{101\}$, $v\{201\}$, $y\{302\}$. $(100):(010) = 56^\circ 18'$; $(201):(100) = 29^\circ 56'$; $(302):(100) = 41^\circ 22'$. Ohne Spaltbarkeit. WHEELER. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 436). WHEELER. — Ist beständig in trockener Luft. REMSEN u. SAUNDERS.

		Aus RbCl u. $1 \frac{1}{2}\text{SbCl}_3$	WHEELER. Aus RbCl u. 2SbCl_3	α (vgl. unten).	REMSSEN u. SAUNDERS.
Rb	31.44	33.34	32.57	31.30	32.60
Sb	29.41	28.55	28.68	29.44	28.45
Cl	39.15	38.32	38.67	38.98	38.66

$3\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$ - 100.00 100.21

Für $5\text{RbCl}_2\text{SbCl}_3$, ber.: 33.28% Rb, 27% in der Mutterlauge, in der es wl. ist, erhöht

99.62 99.71
Cl. WHEELER. — a) war an verunreinigendem d).

d) $7\text{RbCl}, 3\text{SbCl}_3$ oder $23\text{RbCl}, 10\text{SbCl}_3$. — Kristallisiert aus chlorwasserstoffsäuren Lsgg. von 1 Mol. SbCl_3 und 1.4 oder 1.6 Mol. RbCl . WHEELER. Das Salz, welches GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 11) durch Eindampfen der gemischten Lsgg. der Komponenten darstellte und dem er die Formel $6\text{RbCl}, \text{SbCl}_3$ beilegte, ist höchst wahrscheinlich gleichfalls d), da dieses Salz bei Anwendung der für diese Formel berechneten Mengen und überhaupt bei sehr verschiedenem Verhältnis der Chloride und von allen Doppelchloriden am leichtesten erhalten wird; außerdem herrscht Uebereinstimmung der Kristallform. REMSEN u. SAUNDERS (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 155). — Durch Vermischen der chlorwasserstoffsäuren Lsgg. der Komponenten wird das Salz als kristallinischer Nd. gefällt. — Farblose, sechseckige Tafeln des hexagonalen Systems, pseudohexagonal, da optisch zweiachsig. REMSEN u. SAUNDERS. — Kann bis auf 200° erhitzt werden, ohne Zers. zu erleiden; bei 230° beginnt langsame Dissoziation. Wird von W. zers. Ll. in verd. HCl , kann daraus ohne Veränderung umkristallisiert werden; in konz. HCl weniger ll. REMSEN u. SAUNDERS. Auch aus alkohol. HCl läßt es sich unverändert umkristallisieren. Ist die HCl zu verd., so entsteht e). WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 3, (1897) 461). — Wird an der Luft allmählich undurchsichtig. WHEELER.

	ber. WELLS u. FOOTE.	REMSEN u. SAUNDERS. Mittel von 4 Anal. fünfmal aus verd. HCl umkrist. Proben.	SbCl_3 u. RbCl .	WHEELER. Aus SbCl_3 u. 4RbCl .	SbCl_3 u. 6RbCl .	WELLS u. FOOTE. Mittel von 7 in ver- schiedener Weise umkrist. Proben.
7Rb	39.21	39.10	38.62	38.83	38.98	39.19
3Sb	23.59	23.91	23.52	23.98	23.76	23.89
16Cl	37.20	37.08			37.16	37.00
$7\text{RbCl}, 3\text{SbCl}_3$	100.00	100.09			99.90	100.08

Die Formel $23\text{RbCl}, 10\text{SbCl}_3$ würde erfordern: 38.97% Rb; 23.77% Sb; 37.26% Cl. WELLS u. FOOTE verwerfen diese Formel als die kompliziertere.

e) $2\text{RbCl}, \text{SbCl}_3, \text{SbOCl}$. — Versucht man die Verb. d) aus so verd. HCl umzukristallisieren, das beim Lösen nur gerade die B. eines Nd. von Oxychlorid vermieden wird, so bildet sich die Oxyverb. in kurzen, farblosen Prismen von größerem Glanz als das Salz 23:10. Kann aus sehr verd. HCl umkristallisiert werden. WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 3, (1897) 463).

		WELLS u. FOOTE.	
Rb	26.68	26.54	26.68
Sb	37.61	37.58	37.96
Cl	33.21	32.75	32.80
O (Diff.)	2.50	3.13	3.16
$2\text{RbCl}, \text{SbCl}_3, \text{SbOCl}$	100.00	100.00	100.00

B. *Rubidiumchlorid-Antimontetrachloride*. a) $2\text{RbCl}, \text{SbCl}_4$. — Man löst 1.4 g Sb_2O_3 in HCl und sättigt die Hälfte davon mit Cl, worauf man die beiden Hälften wieder vereinigt. Zu dieser Lsg. fügt man eine solche von 2.3 g Rb_2CO_3 in 10 ccm konz. HCl , füllt mit konz. HCl auf 50 ccm auf und dampft im Becherglase auf 22.0 g ein. Zu der h. Lsg. fügt man dann 8.0 g HCl von 37% und kühlt sofort mit W. ab, worauf die Lsg. in wenigen Minuten kristallisiert. Man saugt sofort ab und trocknet auf Thon. — Schwarzes, mikrokristallinisches Pulver, u. Mk. glänzende Oktaeder; dünne Splitter sind rotviolett durchscheinend, Strich violett. W. zersetzt sofort unter Ausscheidung weißer Oxyde. WEINLAND u. SCHMID (*Ber.* 38, (1905) 1083).

		WEINLAND u. SCHMID.
Rb	33.91	33.07
Sb	23.86	24.09
Cl	42.23	42.7
$2\text{RbCl}, \text{SbCl}_4$	100.00	99.

Fünfwertiges Sb gef. 12.21, ber. 11.93.

stellten die Zus. $3\text{CsCl}, 2\text{SbCl}_3$ fest, die letzteren zeigten ferner noch, daß andere Doppelchloride auch bei Veränderung der Mengenverhältnisse nicht entstehen. Auch MUTHMANN (*Ber.* 26, (1893) 1425) fand, daß zur Fällung von CsCl die für die Formel $6\text{CsCl}, \text{SbCl}_3$ ber. Menge SbCl_3 bei weitem nicht ausreicht. — Das Salz läßt sich aus verd. h. HCl umkristallisieren und bildet dann sehr blaßgelbe, prismatische oder nadelförmige, REMSEN u. SAUNDERS, aber auch tafelförmige, GODEFFROY, REMSEN u. SAUNDERS, Kristalle des rhombischen Systems; sie erscheinen durch Drillingsbildung hexagonal. REMSEN u. SAUNDERS. Stark lichtbrechend, SETTERBERG. Der Nd. besteht aus sechseitigen, rhombischen Täfelchen von etwa $80\ \mu$. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 163). — Ist luftbeständig; zerfällt beim Erhitzen und wird auch von W. zersetzt. Ist wl. in konz. HCl , leichter in verd., namentlich beim Erwärmen. GODEFFROY.

	ber.	REMSEN u. SAUNDERS.				ber.	SETTERBERG.	WELLS u. FOOT.
	REMSEN.	Niederschlag.	Umkristallisiert.			SETTERBERG.	Mittel.	Mittel.
3Cs	41.66	41.26	41.01	41.63	41.74	41.45	41.20	
2Sb	25.03	25.32	25.63	25.16	25.25	25.35	25.64	25.42
9Cl	33.31			33.27	32.97	33.20	33.13	
$3\text{CsCl}, 2\text{SbCl}_3$	100.00			100.06	99.96	100.00	99.97	

B. Cäsiumchlorid-Antimontetrachlorid. $2\text{CsCl}, \text{SbCl}_5$. — Man kocht eine Lsg. von SbCl_3 in konz. HCl mit SbCl_3 und CsCl im Ueberschuß. SETTERBERG (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1882, No. 6, 23). — Schwarze, kurze Prismen, SETTERBERG, gut ausgebildete, undurchsichtige Oktaeder, deren Pulver in dünner Schicht dunkelblau ist. Isomorph mit Cs_3PbCl_6 . WELLS u. METZGER (*Am. Chem. J.* 26, (1901) 268). Die schwarze Farbe dieser Verb. läßt vielleicht darauf schließen, daß sie kein direktes Derivat des Oxydes Sb_2O_3 ist (vgl. S. 662f). WELLS u. METZGER. In konz. sd. HCl unzersetzt lösl., schwächere Säure entzieht beim Erwärmen Trichloridsalz. SETTERBERG.

	ber.	SETTERBERG.	SETTERBERG.	ber.	WELLS.	WELLS u. METZGER.
Cs	44.26	44.06	44.58	44.41	44.92	
Sb	20.30	20.57	20.56	20.03	20.23	
Cl	35.44	35.34	35.06	35.56	35.13	
Cs_2SbCl_6	100.00	99.96	100.10	100.00	100.28	

C. Cäsiumchlorid-Antimonpentachlorid. $\text{CsCl}, \text{SbCl}_5$. — Kristallisiert aus Lsgg. der Komponenten, gleichgültig, ob das eine oder andere Salz im Ueberschuß ist. Aus HCl unverändert in weißen, glänzenden Prismen umkristallisierbar. Wird von W. zersetzt. SETTERBERG (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1882, No. 6, 27). — WELLS u. METZGER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 11, (1901) 455) versuchten vergeblich, noch andere Verbb. von SbCl_3 und CsCl darzustellen.

	ber.	SETTERBERG.	SETTERBERG.	WELLS u. METZGER.
Cs	28.42	28.54	28.46	29.14
Sb	26.07	26.27	26.94	26.43
Cl	45.51	45.17	45.27	43.94
$\text{CsCl}, \text{SbCl}_5$	100.00	99.98	100.67	99.51

III. Antimon, Cäsium und Brom. A. Cäsiumbromid-Antimontribromid. — Beim Vermischen der Lsgg. der Komponenten entsteht ein gelber, nicht näher untersuchter Nd. WELLS u. METZGER.

B. Cäsiumbromid-Antimontetrabromid. $2\text{CsBr}, \text{SbBr}_3$. — Eine schwarze Verb., welcher wohl diese Formel zukommt, wurde analog dem entsprechenden Chlorid (vgl. oben) erhalten, jedoch nicht in analysenreinem Zustande. WELLS u. METZGER. Vgl. jedoch $3\text{CsBr}, 2\text{SbBr}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

C. Cäsiumbromid-Antimonpentabromid. $3\text{CsBr}, 2\text{SbBr}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. — Man fügt in Lsg. von SbBr_3 in konz. HBr erst viel Br und dann die Lsg.

Struktur und dunkelgrauer Farbe. Fein gepulvert u. Mk. rotbraun durchscheinend. Ritzz Kalkspat, nicht Flußspat. D.¹⁷ 3.2. — Nach 2) nicht kristallisiert, graubraun, sehr fein verteilt und daher leichter angreifbar. — Schmp. etwas höher als 950°, also viel höher als derjenige der Komponenten. — Leicht angreifbar durch Cl, Br, J, Se, Te; brennt in O mit schön violetter Flamme. Beim Erhitzen in As-Dampf entsteht Li_2As , dessen Bildungswärme also höher sein muß als die des Li_2Sb . C zersetzt bei hoher Temp. Li_2Sb leichter als Li_2As , weshalb man ersteres im elektrischen Ofen nicht rein darstellen kann. Die gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren, die Oxyde des N, sowie SO_2 werden unter Feuererscheinung zersetzt. NH_3 wird bei Rotglut unter Entw. von H und Fixierung von N angegriffen. — Ueber Einw. von flüss. NH_3 vgl. $\text{Li}_2\text{Sb}, \text{NH}_3$. — H_2O gibt bei gew. Temp. reinen H und eine schwarze, flockige M. von Sb. Mit verd. SS. entsteht SbH_3 -haltiges Gas. Die meisten Metalloxyde, -sulfide und -chloride werden durch Li_2Sb zu Metall reduziert. LEBEAU.

B. $\text{Li}_2\text{Sb}, \text{NH}_3$ (?). — Li_2Sb löst sich in flüss. NH_3 mit dunkelbraunroter Farbe. Beim Verdunsten des NH_3 hinterbleibt eine graue Verb. LEBEAU (*Compt. rend.* 134, (1902) 285).

II. Antimon, Lithium und Sauerstoff. A. $\text{LiSbO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. (*Lithiummetaantimonat*). — Man fällt eine Lsg. von KSbO_3 (Bereitung vgl. S. 785) mit Li_2SO_4 ; aus der über dem sogleich erscheinenden Salze stehenden Fl. scheidet sich dieses nach einiger Zeit auch kristallinisch aus. — Weißes Pulver; die Kriställchen erscheinen u. Mk. als hexagonale Täfelchen. Verliert beim Glühen sämtliches W., ohne sich dunkler zu färben und ohne die Glimmerscheinung zu zeigen. BEILSTEIN u. v. BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb. N. S.* 1, 97; 1, 201 u. 209; C.-B. 1889, I, 803; 1890, I, 350).

		BEILSTEIN u. BLÄSE.	
Li_2O	6.55	6.52	6.99
Sb_2O_3	69.81		
H_2O	23.64		23.35
$\text{LiSbO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	100.00		

B. *Sog. Lithiumtriantimonat*. — Die wss. Lsg. der freien Triantimonsäure (vgl. S. 692) läßt sich nur gegenüber Phenolphthalein mit LiOH neutralisieren. Die hier auftretenden Erscheinungen sind dieselben, wie beim K-Salz (S. 787). Die in der Hitze neutralisierte Lsg. setzt nach einigen Stunden Metaantimonat ab. DELACROIX (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 289).

III. Antimon, Lithium und Schwefel. A. *Lithiumsulfantimonite*. a) $\text{Li}_2\text{SbS}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. (*Lithiumorthosulfantimonit*). — Man verdunstet eine Lsg., welche 1 Mol. Sb_2S_3 auf 3 Mol. Li_2S enthält. Kristallisiert schwierig und erst nach sehr starkem Eindampfen. — Kleine, weiße Kristalle, sehr zerfließlich, ll. in Wasser. Eigenschaften gleich denen des analogen K- und Na-Salzes. POUGET (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 530).

		POUGET.
Li	7.22	6.83
Sb	41.24	40.55
S	32.99	31.94
H_2O	18.55	
$\text{Li}_2\text{SbS}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	100.00	

b) $\text{Li}_2\text{Sb}_2\text{S}_7, 3\text{H}_2\text{O}$. — Fällt beim Erkalten aus der mit Sb_2S_3 in der Hitze gesättigten Lsg. von Li_2S aus. Dunkelroter, gelatinöser Nd., nicht kristallinisch zu erhalten, auch nicht durch langsames Verdunsten der Mutterlauge. POUGET.

	berechnet.	POUGET. gefunden.
Li	1.82	1.38
Sb	62.18	62.51

Die anderen Alkalisulfantimoniten (vgl. S. 715) entsprechenden Verbb. $\text{Li}_2\text{Sb}_2\text{S}_7$ und S_2 konnten nicht oder nicht mit Sicherheit erhalten werden. POUGET.

die Verb. aus. Weißes, in HCl und HNO₃ lösl. Pulver. Behandelt man den Verdampfungsrückstand der chlorwasserstoffsäuren Lsg. wiederholt mit W., so findet völlige Zers. statt: H₃AsO₄ geht in Lsg. und Sb₂O₃ scheidet sich aus. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 239; 25, (1824) 379).

D. *Antimonarsenat*. — Beim Versetzen einer chlorwasserstoffsäuren Lsg. von SbCl₃ mit KAsO₃ entsteht ein weißer Nd. BERZELIUS.

E. *Antimonsulfarsenit*. — Morgenroter Nd., welcher leicht zu einer orangegefärbten, durchsichtigen Fl. schmilzt. BERZELIUS.

F. *Antimonsulfarsenat*. — Na₃AsS₄ bringt in Lsgg. von Sb₂O₃-Salzen einen braungelben, leicht schmelzbaren Nd. hervor. BERZELIUS.

G. *Antimonarsenkalium*. — Man erhitzt 2 T. Sb mit 1 T. As₂O₃ und 2 T. KH₅C₄O₆ zwei Stunden lang im verschlossenen Tiegel. Die Legierung wird durch W. unter Entw. von AsH₃ zers. SERULLAS (Lit. vgl. S. 643).

Fritz Ephraim.

durch Kochen zerstört, zersetzt sich aber ohne B. von festem Tellurhydrosol beim Eindunsten. GUTBIER u. RESENSCHECK. — Nach PAAL u. KOCH (*Ber.* 38, (1905) I, 536) ist das braunviolette Tellurhydrosol GUTBIER's als eine Mischung des braunen und des blauen Hydrosols zu betrachten. — Seide nimmt aus kolloidalen Tellurlsgg. (dargestellt nach I, a) in der Hitze das Te fast vollständig auf; eine nennenswerte Färbung ist indessen bei der Schwäche der anwendbaren Tellurlsgg. nicht zu erzielen. W. BILZ (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* 1904, 1; *C.-B.* 1904, I, 1039).

E. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten gegen H , O_2 , O_3 , H_2O und H_2O_2 .* — Bei der Einwirkung von H auf Te bei höherer Temperatur (z. B. bei der Destillation von Te im Wasserstoffstrom) bildet sich etwas Tellurwasserstoff. BECKER (*Ann.* 180, (1876) 258), LÖWE (*J. prakt. Chem.* 60, (1853) 165), BRAUNER (*Monatsh.* 1889, 416), PÄRWOZNIK. Auch beim Erhitzen von Te in einem geschlossenen mit Wasserstoff gefüllten Rohre bildet sich Tellurwasserstoff. DITTE (*Compt. rend.* 74, (1872) 984; *J. B.* 1872, 182). Reines Tellur entwickelt beim Destillieren im Wasserstoffstrome keinen Tellurwasserstoff. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 31). — An der Luft verändert sich kristallisiertes Te nicht; das durch SO_2 gefällte oxydiert sich beim Trocknen an der Luft in geringem Maße, BERZELIUS; es oxydiert sich schon beim Auswaschen, so daß die saure Waschflüssigkeit stets Te enthält; läßt man es mit HCl an der Luft stehen, so gehen beträchtliche Mengen $TeCl_4$ in Lsg. BRAUNER, BERTHELOT und FABRE, GUTBIER. — Beim Erhitzen an der Luft über seinen Schmelzpunkt verbrennt es mit lebhafter, blauer, grünesäumter Flamme zu TeO_2 , das einen dicken, weißen Rauch bildet, der kalte Körper weiß beschlägt. Der Geruch des Rauches ist schwach, unangenehm säuerlich. Ein etwa auftretender Rettiggeruch stammt von verunreinigendem Se her. BERZELIUS. Das Te verbrennt auch in ganz trockenem Sauerstoff. H. BAKER u. H. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* 45, 1; *J. B.* 1888, 465). — Ozon oxydiert bei Ggw. von $W.$ zu Tellursäure; B. von TeO_2 findet hierbei nicht statt. MAILFERT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1186; *J. B.* 1882, 225). — Auf $W.$ wirkt das Te nicht ein, weder bei gewöhnlicher Temp., noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160° , CROSS u. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* 35, 249; *J. B.* 1879, 177), noch beim Erhitzen des Te im Wasserdampfstrom bis zur Destillation. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] 62, (1836) 364). — Reines neutrales H_2O_2 ist ohne Einw. auf Te , THÉNARD, GUTBIER u. RESENSCHECK; eine Lsg. von Te in KOH wird aber durch H_2O_2 zu Kaliumtellurat oxydiert. GUTBIER u. RESENSCHECK (*Z. anorg. Chem.* 42, (1905) 174; *C.-B.* 1905, I, 7).

b) *Gegen N-Verbindungen.* — HNO_3 , auch verd., oxydiert zu TeO_2 , das sich im Ueberschuß der HNO_3 löst. (Vgl. bei „Tellurdioxyd“.) Auch Königswasser oxydiert hauptsächlich zu TeO_2 ; gleichzeitig bildet sich jedoch eine kleine Menge von Tellursäure. BERZELIUS. Bei Anwendung von HNO_3 für sich entsteht keine Tellursäure. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 31).

c) *Gegen S und Se und deren Verbindungen.* — Te läßt sich mit S in jedem Verhältnis zusammenschmelzen, BERZELIUS. (S . unter „Tellur und Schwefel“.) — Wasserfreies SO_2 verwandelt Te bei 30° in rotes Schwefeltellur-sesquioxyd, $STeO_3$, R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] 25, (1882) 218), DIVERS u. SHIMOSÉ (*Ber.* 16, (1883) 1008), welches durch Wasser zersetzt wird, aber von rauchender oder konz. H_2SO_4 mit amethystroter Farbe gelöst wird. R. W. Te und konz. H_2SO_4 lösen das Te bei gew. Temp. in geringer Menge in gelber Farbe auf, MÜLLER VON REICHENSTEIN, KLAPROTH, unter Anwendung rauchender Säure, FISCHER, ohne

Zerstäubung des Te auch bei Ausschluß von O vor sich; sie rührt davon her, daß das Te zuerst als einwertiges Ion in Lsg. geht nach: $\text{Te} + \ominus \rightarrow \text{Te}'$, das entweder nach: $2\text{Te}' = \text{Te} + \text{Te}''$ oder nach $\text{Te}' + \ominus = \text{Te}''$ weiter reagiert. S. auch E. MÜLLER u. NOWAKOWSKI (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 931; *C.-B.* 1906, I, 213). — Te kann sowohl kathodisch, als auch anodisch in demselben Elektrolyten und unter sonst gleichen Bedingungen elektromotorisch wirksam in Lsg. gehen, also sowohl negative, als auch positive Ionen bilden. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 813; *C.-B.* 1906, I, 2). Bei Wechselstromelektrolyse zwischen Tellurelektroden in KOH gehen an jeder Elektrode sowohl positive wie negative Ionen in Lsg.; die Elektroden überziehen sich dabei mit pulverförmigem Tellur. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 649). (S. dort auch Potentialmessungen von Te in 1-n. KOH, die mit wechselnden Mengen TeO_2 versetzt worden war).

Nach LORENZ u. EGLI (*Z. anorg. Chem.* 41, (1904) 95) beträgt die Potentialdifferenz: $\text{Te}|\text{TeCl}_2, \frac{1}{10}(25^\circ) - 1\text{-n. KCl.HgClHg} = 0.19$ Volt. — (S. hierzu H. EULER (*Z. anorg. Chem.* 41, (1904) 93; *C.-B.* 1904, II, 941).

F. Atomgewicht und Stellung im periodischen System. Te 127.6 (O = 16). Internat. Atomgew.-Komm. 1907. — BERZELIUS (*Pogg.* 32, (1834) 14) erhielt durch Verwandlung von Te in TeO_2 mittels HNO_3 die Zahl 128.3, v. HAUER (*J. prakt. Chem.* 73, (1858) 98) durch die Analyse des Kaliumtellurbromids, K_2TeBr_6 , die Zahl 128.0. — WILLIS (*J. Chem. Soc.* 35, 704; *Ann.* 202, (1880) 242) führte, wie BERZELIUS, Te in TeO_2 über und zwar erstens durch HNO_3 , wobei er zwischen 126.6 und 129.7 liegende Werte erhielt, und zweitens durch Königswasser, wobei er zu Werten gelangte, die — in guter Uebereinstimmung mit denen von BERZELIUS — zwischen 128.1 und 128.3 schwankten; ferner lieferte ihm die Bestimmung des Bromgehaltes von K_2TeBr_6 Zahlen, deren Extreme 126.4 und 127.9 waren. — BRAUNER (*J. Chem. Soc.* 55, 381; *Monatsh.* 1889, 411; *J. Chem. Soc.* 67, (1895) 549), welcher die umfassendsten Untersuchungen über das Atomgewicht des Te angestellt hat, erhielt durch Ueberführung von Te in TeO_2 mit HNO_3 zwischen 124.8 und 126.7 liegende, durch Ausführung derselben Rk. mit Königswasser zwischen 125.0 und 126.4 schwankende Werte. Die Verwandlung des Te und des TeO_2 in basisches Sulfat, sowie die Synthese von Kupfer-, Silber- und Goldtellurid eigneten sich nicht zur At.-Gewichtsbestimmung. Dagegen ließ sich eine ziemlich genaue Bestimmung des Te im TeO_2 durch Reduktion mit SO_2 ausführen. Ein Versuch ergab $\text{Te} = 127.5$. Die titrimetrische Bestimmung des Bromgehaltes von mit großer Sorgfalt dargestelltem, im Vakuum sublimiertem TeBr_4 , das aus im H-Strome destilliertem Te dargestellt worden war, ergab als Mittel von zwölf Versuchen, bei welchen 34.59027 g TeBr_4 33.37355 g Ag verbrauchten, die Zahl 127.64 mit einer größten Abweichung von +0.07 vom Mittel, oder nach der Reduktion auf den luftleeren Raum die Zahl 127.71. Bei der Titration verschiedener Fraktionen von TeO_2 , die aus Natriumsulfotellurat dargestellt worden waren, mit KMnO_4 ergaben sich schwankende Zahlen; es zeigte sich indessen, daß die äußersten Fraktionen mit verschiedenen Elementen, so mit Cu, Hg, Tl, Pb, As, Sb und Bi, verunreinigt waren; die mittleren davon freien Fraktionen lieferten untereinander gut stimmende Werte. Diese sind (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 549) nicht angegeben. — Die von BRAUNER durch die Analyse von TeBr_4 erhaltene Zahl wurde durch zahlreiche neuere Untersuchungen bestätigt. So fand STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 189) bei der Ueberführung der wie oben (s. S. 858) angegeben dargestellten und wiederholt umkristallisierten H_6TeO_6 in TeO_2 , sowie bei der Reduktion von H_6TeO_6 zu Te (durch Erhitzen im H-Strome bei Gegenwart von feinverteiltem Ag) Zahlen, die zwischen 127.0 und 127.3 liegen; ferner durch Reduktion von TeO_2 mit H bei Gegenwart von Ag $\text{Te} = 127.5$ bis 127.7. M. CHIKASHIGE (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 881; *C.-B.* 1896, II, 526) fand durch Bestimmung des Br-Gehaltes in TeBr_4 , welches aus japanischem Te dargestellt war, 127.57 bis 127.61; METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203) aus der Synthese des Tellursulfates und aus der Reduktion des TeO_2 mit CO 127.9; G. PELLINI (*Ber.* 34, (1901) III, 3807; *Gazz. chim. ital.* 32, (1902) I, 131) aus der Oxydation des Te zu TeO_2 mittels HNO_3 im Mittel 127.65, aus der Reduktion von TeO_2 zu Te durch H im Mittel 127.62; P. KÖTHNER (*Ann.* 319, (1901) 47) aus der Ueberführung des bas. Tellurnitrates in TeO_2 127.6; A. GUTBIER (*Ann.* 320, (1902) 52; *C.-B.* 1902, I, 623) aus der Bestimmung des Wassergehaltes der H_6TeO_6 im Mittel 127.65, aus der Reduktion von H_6TeO_6 mittels Hydrazinhydrat 127.34, aus der Reduktion von TeO_2 mittels Hydrazinhydrat 127.55; A. SCOTT (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 112; *C.-B.* 1902, I, 623) durch Analyse des Trimethyltelluriumjodides im Mittel 127.70; A. GUTBIER (*Ann.* 342, 1905, 16; *Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* 37, (1905) 270) durch Reduktion von besonders reinem TeO_2 mittels H und mittels Hydrazin im Mittel aus acht Bestimmungen, die 127.55 und 127.68 schwanken, 127.61. Die Atomgewichtsbestimmungen via

auf. Die Tellurverbindungen entsprechen in ihrem Typus im allgemeinen den Verbb. des Schwefels und Selens, doch konnten bis jetzt nur wenige Fälle von Isomorphie zwischen Tellurverbindungen und den analog zusammengesetzten Schwefel- und Selenverbindungen beobachtet werden. Namentlich besteht keine Mischfähigkeit zwischen Kaliumtellurat einerseits und Kaliumsulfat, -selenat, -chromat, -wolframat, -molybdat, -manganat und -ferrat andererseits. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 70). STAUDENMAIER. Zwar sind die Telluride, Selenide und Sulfide von Pb und Ag sämtlich regulär, aber bei so einfach zusammengesetzten Körpern ist die reguläre Form nach dem Gesetz von BOYS-BALLOT natürlich. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 17; 16, (1895) 654). Außerdem kristallisieren die Doppelhalogenide der allgemeinen Formel $2Rh,Te_h$ und $2Rh,Se_h$ ($h = Cl, Br, J; R = K, Rb, Cs, NH_4$) in regulären Oktaedern, WHEELER, MUTHMANN (*Ber.* 26, (1893) 1008), allein reguläre Doppelsalze derselben Zusammensetzung bilden auch die nicht isomorphen Elemente Si, Sn und Pb, sowie einige Platinmetalle. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 595). Isomorph sind die Doppelbromide von Se und Te mit Dimethylamin, NORRIS u. MOMMERS (*Am. Chem. J.* 23, (1900) 486; *C.-B.* 1900, II, 158), nicht isomorph sind dagegen die sauren Selenate und Tellurate des Rb und Cs. NORRIS u. KINGMAN (*Am. Chem. J.* 26, (1901) 318; *C.-B.* 1901, II, 1111). Vgl. auch G. PELLINI (*Atti dei Linc.* [5] 15, I, 711; *C.-B.* 1906, II, 659). Isodimorph mit der analogen Selenverb. ist dagegen das Diphenyldibromtellurid $(C_6H_5)_2TeBr_2$. G. PELLINI (*Atti dei Linc.* [5] 15, I, 629; *C.-B.* 1906, II, 427). — Ueber Verdrängungen in der Schwefel-, Selen-, Tellur-Gruppe: KRAFFT u. STEINER (*Ber.* 34, (1901) I, 560).

b) *Spektrum*. — Das Te zeigt, wie S und Se, ein Banden- und ein Linienspektrum, welche beide in GEISSLER'schen Röhren erhalten worden sind; das erstere wurde von SALET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 28, 49; *J. B.* 1871, 166) beschrieben, das letztere von THALÉN (*Nova Acta Upsal.* [3] 6, (1868)), sowie von HARTLEY u. ADENEY (*Proc. Roy. Soc.* 35, 148; *J. B.* 1883, 245). — Ueber das Funkenspektrum des Te: KÖTHNER (*Ann.* 319, (1901) 1); A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 127, (1898) 866), über die kontinuierlichen Strahlen im Funkenspektrum des Te: HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* 78, A, 403; *C.-B.* 1907, I, 525). — Ueber Beziehungen des Spektrums des Te zu denen des S und Se: DITTE (*Compt. rend.* 73, (1871) 622; *J. B.* 1871, 170). — A. GRÜNWALD (*Monatsh.* 1889, 829) fand im Tellurspektrum im Ultraviolett eine Strahlengruppe, die er auch im Spektrum von Sb und Cu nachwies. KÖTHNER (s. oben) fand im Funkenspektrum eine ganze Reihe Koincidenzen von Tellurlinien mit solchen anderer Elemente: Cu, Sb, Tl, In. Diese Linien veränderten mit fortschreitender Reinigung des Te ihren Charakter nicht im mindesten, während die charakteristischen Linien der ursprünglich nachgewiesenen Verunreinigungen (Bi, Sb, Ag, Au) allmählich vollständig verschwanden. — Vgl. auch S. 869.

Die *Atomrefraktion* des Te berechnen G. PELLINI u. A. MENIN (*Gass. chim. ital.* 30, II, 465; *C.-B.* 1901, I, 84) aus den bei den Halogeniden und bei organischen Verbb. gefundenen Werten nach der Formel von GLADSTONE zu 32.06 bis 33.81, nach der Formel von LORENZ-LORENTZ zu 15.28 bis 16.66.

c) *Physiologische und pharmakologische Wirkung der Tellurverbindungen*. — Die Lsgg. der Tellurverbindungen schmecken metallisch; sie sind für Tiere giftig, HANSEN (*Ann.* 86, (1853) 208); CZAPEK u. WEIL (*Arch. exp. Path.* 32, 438); RABUTEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 10, (1887) 121). Die tellurige Säure und die Tellursäure wird im Organismus zu Te reduziert, und gleichzeitig bildet sich eine flüchtige, knoblauchartig riechende Te-Verb., welche durch die Lungen und die Haut abgesondert wird. WÖHLER, HANSEN. BEYER (*Du Bois-Raymond's Arch.* 1895, 225; *C.-B.* 1895, II, 311); MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) II, 2219). — 0.1 %ige Lsgg. von K_2TeO_3 , K_2TeO_4 und H_6TeO_6 sind für niedere Tiere und Pflanzen unschädlich oder doch nur ein schwaches Gift. BOKORNY (*Chem. Ztg.* 1893, 1598; 1894, 1739). — Tellurverbb. werden durch Schimmelpilze unter Auftreten eines charakteristischen, knoblauchartigen Geruches zersetzt. Im Gegensatz zum As werden freies Te und unl. Te-Verbb. nicht oder nur in geringem Maße angegriffen. Die Mikroben verwandte flüchtige Aethylverbindungen. A. M. 1902, I, 1245), O. ROSENHEIM (1902, I, 1245). — Tellursalze, besonders f

„, l. Te-Verbb. in leicht
Zerf. 18, 475;
1902,
durch

			BERZELIUS.	WILLS.	BRAUNER.	STAUDEN- MAIER.	PELLINI.	GUTHRIE.
Te	128	80.0	80.04	80.02	79.93	79.94	79.913—80.007	79.94—79.95
2O	32	20.0	19.96	19.98				
	160	100.0	100.00	100.00				

BERZELIUS, WILLS, BRAUNER u. PELLINI ermittelten die Zus. des TeO_3 durch seine Synthese (Oxydation von Te mit HNO_3 bzw. Königswasser), BRAUNER, PELLINI u. GUTHRIE außerdem durch seine Analyse (Reduktion des TeO_3 zu Te mittels SO_2 , H oder $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$); die oben angegebene Zahl erhielt BRAUNER bei der Analyse; STAUDENMAIER fand die angeführte Zahl durch Reduktion des mit Ag vermengten TeO_3 im Wasserstoffstrom. S. auch K. B. HERBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel 1898*). Vgl. ferner „Atomgewicht des Tellurs“ S. 868.

C. H_2TeO_6 . *Tellurige Säure*. Tellurige Säure b), BERZELIUS. — 1. Man gießt die Lsg. von Te in verd. k. HNO_3 sofort nach ihrer Bereitung in k. Wasser. BERZELIUS. Vgl. S. 875. — 2. Man zersetzt eine k. Lsg. von Kaliumtellurit, erhalten durch Zusammenschmelzen von TeO_3 mit gleichviel K_2CO_3 , oder durch Lösen von TeO_3 in KOH , mit HNO_3 in geringem Ueberschuß. Damit sämtliches Tellurit zersetzt werde, stellt man das Gemisch längere Zeit unter öfterem Umrühren bei Seite. Der Nd. wird mit eiskaltem W. gewaschen und an der Luft unter 12° getrocknet. BERZELIUS.

Weiß, voluminöse Flocken, getrocknet erdiges Pulver. Rötet feuchtes Lackmuspapier sogleich. Wird bei 40° , oft schon bei niedrigerer Temp. unter Uebergang in TeO_3 körnig; dabei bilden sich zuweilen Kristalle von TeO_3 . Löst sich ziemlich gut in W. zu einer Lackmuspapier rötenden Fl.; diese wird beim Erhitzen über 40° infolge der Abscheidung von TeO_3 trübe und rötet dann Lackmus nicht mehr. Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. bleibt Anhydrid neben wenig Säure zurück. Die Säure schmeckt scharf metallisch. Ist in Säuren leichter l. als das Anhydrid. BERZELIUS.

D. $2\text{TeO}_3, \text{TeO}_3$. *Tellurtellurat*. — Wenn man eine Lsg. von TeO_3 in H_2TeO_6 langsam verdampft, so scheiden sich gleichzeitig kleine milchige Kugeln, aus sehr kleinen Nadeln zusammengesetzt, und große Prismen von H_2TeO_6 aus. Die milchigen Kristalle werden getrennt und auf Papier getrocknet. Gef. Te 76.8%; ber. für $2\text{TeO}_3, \text{TeO}_3$ 77%. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

E. TeO_3 . *Tellurtrioxyd*. Tellursäure a). BERZELIUS a) *Allgemeines*. — Vom sechswertigen Tellur leiten sich ab 1. das Anhydrid TeO_3 ; 2. das Hydrat H_2TeO_4 (?); 3. das Hydrat H_6TeO_6 ($= \text{H}_2\text{TeO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), gewöhnlich als Tellursäure bezeichnet, in zwei Modifikationen, regulär und hexagonal-rhomboedrisch kristallisierend; 4. das Hydrat $\text{H}_2\text{TeO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$. Da das gelbe, beim Erhitzen der Tellursäure zurückbleibende TeO_3 in W. (auch beim Kochen) und in mäßig konz. Alkalihydroxydlsgg. ganz unl. ist, und da die beim Erhitzen der farblosen, wasserlösl., sauren Alkalimetallpyrotellurate entstehenden gelben Tetratellurate ($2\text{RHTe}_2\text{O}_7 = \text{R}_2\text{Te}_4\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$) gleichfalls in W. und Alkalien unl. sind, nahm BERZELIUS zwei Modifikationen der Tellursäure an, nämlich die *gelbe Tellursäure a)*, die das unl. TeO_3 vorstellt und den unl. Telluraten zugrunde liegt, und die *farblose Tellursäure b)*, welche die gewöhnliche l. Tellursäure bildet, und von der sich die Tellursäurehydrate und die l. Alkalimetalltellurate ableiten. In sehr konz. kochender KOH ist die Tellursäure a) l. und aus der Lsg. erhält man Salze der Säure b). BERZELIUS. In seiner Abhandlung über das At.-Gew. des Tellurs (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 550) teilte BRAUNER mit, daß er die den gelben, unl. Telluraten zugrunde liegende Tellurtrioxyde dargestellt habe. F. MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) II, 2214) unterscheidet

II. Mit 3 Mol. H_2O . H_2TeO_6 . Tellursäure. Kristallisierte Tellursäure. Orthotellursäure. — a) *Bildung*. Tellursäure bzw. Tellurate entstehen: 1. Bei der Oxydation von Te durch O_2 bei Ggw. von Wasser (s. S. 865). — 2. In geringer Menge beim Auflösen von Te in Königswasser. BERZELIUS, WILLS, BRAUNER. — 3. Bei der Einw. von H_2O_2 auf Te in alkalischer Lsg. GUTBIER u. RESENSCHECK (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 174; *C.-B.* 1905, I, 7). — 4. Bei der Oxydation von TeO_2 , α) beim Schmelzen mit KNO_3 , BERZELIUS, $KClO_3$, OPPENHEIM; β) durch Einw. von Chlor. BERZELIUS, Jod, BRAUNER (s. S. 879) in alkalischer Lsg.; γ) durch Einw. von CrO_3 in chlorwasserstoff- oder schwefelsaurer Lsg., BRAUNER (s. S. 878), in salpetersaurer Lsg., STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 189); δ) durch Einw. von $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lsg., BRAUNER (s. S. 878); ϵ) durch Einw. von PbO_2 in salpetersaurer Lsg., BECKER (*Ann.* 180, (1876) 258); ζ) durch Einw. von Br auf Silbertellurit bei Ggw. von W. nach: $Ag_2TeO_3 + 2Br + H_2O = H_2TeO_4 + 2AgBr$. STAUDENMAIER; η) durch H_2O_2 in alkal. Lsg. GUTBIER u. WAGENKNECHT (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 260; *C.-B.* 1904, II, 394); θ) durch den anodisch entwickelten Sauerstoff bei der Elektrolyse einer Lsg. von TeO_2 in HNO_3 . K. B. HEBERLEIN (*Inaug.-Dissert. Basel* 1898, S. 63).

b) *Darstellung*. — 1. Durch Oxydation von TeO_2 in salpetersaurer Lsg. (einer Lsg. von Te in HNO_3) mit CrO_3 . Die Einzelheiten s. S. 858. STAUDENMAIER. S. auch GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 96). — 2. Man löst feingepulvertes Te in verd. k. HNO_3 , fügt PbO_2 in einigem Ueberschuß hinzu und kocht so lange, bis einige Tropfen der filtrierten Fl. mit $SnCl_2$ nicht sogleich eine braune Färbung geben. Man fällt im Filtrat das Pb mit der gerade hinreichenden Menge H_2SO_4 , filtriert und verjagt durch Eindampfen auf dem Wasserbade die HNO_3 . Der Rückstand wird zunächst, um die H_2SO_4 vollständig zu entfernen, einige Zeit mit A. und Ae. behandelt, dann in möglichst wenig h. W. gelöst, die Lsg. von etwa noch abgeschiedenem $PbSO_4$ durch Filtration getrennt und zur Kristallisation verdampft. Die Tellursäure reinigt man durch zweimaliges Umkristallisieren. BECKER. Nach STAUDENMAIER ist es schwer, das bei dieser Methode entstehende $Pb(NO_3)_2$ und die H_2SO_4 vollständig aus der Tellursäure zu entfernen. — 3. Man leitet so lange Cl in eine wss. Lsg. von Kaliumtellurit ($H_2TeO_3 : KOH = 1 : 4$), bis der zuerst entstandene Nd. wieder verschwunden ist und die Fl. nach Cl riecht. Man fällt durch einige Tropfen $BaCl_2$ etwa vorhandene H_2SO_4 oder H_2SeO_4 , filtriert, übersättigt mit NH_3 und fügt alsdann so lange $BaCl_2$ hinzu, als $BaTeO_4$ ausfällt. Die zunächst voluminöse Fällung muß rasch kristallinisch werden; ist dies nicht der Fall, so ist Baryumtellurit vorhanden. Der Nd. wird mit eiskaltem W. ausgewaschen. Man zersetzt nun entweder das bei mäßiger Wärme getrocknete Baryumtellurat (4 T.) mit H_2SO_4 (1 T.) unter Zus. von W. (4 bis 8 T.) und verdampft das Filtrat im Wasserbad zur Kristallisation, oder (weniger gut) man löst es in verd. HNO_3 , entfernt das Ba mittels H_2SO_4 , dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockene ab, um die HNO_3 zu vertreiben, und kristallisiert den Rückstand aus W. um. Aus schwefelsäurehaltigen Lsgg. scheiden sich deutlichere Kristalle ab, als aus reinen. Um die Kristalle von der anhängenden H_2SO_4 zu reinigen, werden sie entweder gepulvert und mit A. gewaschen, oder man dampft ihre wss. Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockene ab, erhält den Rückstand einige Stunden auf dieser Temperatur, zieht ihn nach dem Erkalten mit k. W. aus, welches fast nur die H_2SO_4 aufnimmt, löst ihn alsdann in sd. W., wobei TeO_2 zurückbleibt, und verunstet das Filtrat zur Kristallisation. — Man kann auch aus der mit Cl be-

(011) = $45^{\circ}4'$; (110):(101) = $62^{\circ}56'$. Spaltbarkeit deutlich nach {010}. Eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre Modifikation konnte selbst beim Erwärmen auf 130° nicht beobachtet werden, während die Umwandlung der kubischen in die monokline Form in Lsg. konstatiert wurde. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* 38, (1904) 498; *C.-B.* 1904, I, 706). Die monokline Modifikation wurde von MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 191) für vermutlich trigonal, von GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 18) und BRUNCK bzw. WEISBACH (*Ber.* 34, (1901) II, 2735) für hexagonal-rhomboedrisch gehalten. Die reguläre Modifikation hatte RETZERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 70 Anm.) schon früher beobachtet, sie aber für TeO_2 gehalten. STAUDENMAIER. Siehe ferner noch: HANDL (*Ber. Wien. Akad.* 32, 242; *J. B.* 1859, 192); OPPENHEIM (*J. prakt. Chem.* 71, (1857) 266). — Vorwiegend tritt die monokline Form auf; versetzt man eine h. wss. Lsg. der Säure mit HNO_3 , so scheiden sich neben den überwiegenden monoklinen auch reguläre, dem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ähnliche Kriställchen in geringer Menge an der Gefäßwandung aus. Aus der Lsg. eines regulären Kriställchens scheidet sich entweder die gewöhnliche Modifikation allein oder mit der regulären vermischt aus. STAUDENMAIER. Die monokline Tellursäure bildet, aus wss. Lsg. bei gew. Temp. kristallisiert, farblose, ziemlich große, plattgedrückte, sechsseitige, oft der Länge nach gestreifte Säulen mit vierflächiger, sehr stumpfer Zuspitzung, aus H_2SO_4 -haltiger oder konz. warmer Lsg. ausgeschieden, sehr kurze, achtseitige Prismen. BERZELIUS. — Spez. Gew. 3.00 bei 25.5° , 2.965 bei 26.5° , CLARKE (*Am. J. Sci. (Sill.)* [3] 16, 401; *Ber.* 11, (1878) 1507). Siehe auch OPPENHEIM. — Ist diamagnetisch. OPPENHEIM. Ist nicht hygroskopisch; die Kristalle behalten ihren Glanz an der Luft vollständig. STAUDENMAIER. Die von OPPENHEIM beobachtete rasche Trübung der Kristalle an der Luft rührt nach STAUDENMAIER höchstwahrscheinlich von einem Gehalt der betr. Tellursäure an H_2SO_4 her. — Verliert bei 100° . BERZELIUS, 90° STAUDENMAIER, noch kein W.; verliert beim Trocknen auf dem Wasserbade bei 100° etwas W., KÖTHNER (*Ann.* 319 (1901) 39). Bei 160° , BERZELIUS, 140° , STAUDENMAIER, verflüchtigen sich 2 Mol. Der Gewichtsverlust beträgt beim Erhitzen auf 110 bis 115° ($\frac{1}{2}$ Stde.) 8.00 % (ber. für den Verlust von 1 Mol. H_2O : 7.84 %), auf 110 bis 115° (2 Stdn.) 9.14 %, auf 145° zur Gewichtskonstanz 13.20 %, auf 170° 17.01 %, H_2O beim Erhitzen über der Bunsenflamme unter Uebergang in TeO_2 30.50 % (ber. 30.48 %). GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 17). Ueber P_2O_5 im Vakuum gibt die gepulverte Säure kein W. ab. STAUDENMAIER. KÖTHNER (*Ann.* 319, (1901) 39). — Ist ll. in k. und h. Wasser. BERZELIUS. Die gesättigten wss. Lsgg. der Tellursäure H_6TeO_6 ($= \text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) haben folgende Zusammensetzung, F. MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) II, 2211):

Temperatur	Prozente H_2TeO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. H_2TeO_4	Mol. H_2TeO_4 auf 100 Mol. Wasser
10°	25.29	31.7	3.15
18°	28.90	26.2	3.82
30°	33.36	21.4	4.67
40°	36.38	18.8	5.33
60°	43.67	14.2	7.04
80°	51.55	10.07	9.93
100°	60.84	6.89	14.52
110°	ca. 67	ca. 5.3	ca. 19

Die Lösungswärme des Hydrates H_6TeO_6 ist: $\text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{aq} = \text{H}_2\text{TeO}_4$ gel. — 3.35 Kal. Die Lösungswärme des H_2TeO_4 und des Anhydrids TeO_2 ist wegen der geringen Löslichkeit dieser Substanzen nicht bestimmbar. R. METZNER (*Ann. Chem. Phys.* 11, 189, 1901). — Die

III. *Langsam lösliche Tellursäurehydrate, welche zwischen I) und II) liegen.* *Bildung.* — 1. Wenn man wss. Lsg. von nicht ganz reiner Tellursäure F, II) auf dem Wasserbade zur Kristallisation einengt, oder wenn man wss. Lsgg. selbst reinsten Tellursäure F, II) bei höherer Temperatur zur Trockene verdampft, so daß eine glasartig erstarrende Masse zurückbleibt, oder (in geringerem Maße) wenn man feuchte Tellursäurekristalle auf dem Wasserbade trocknet. GUTBIER (*Ber. physik.-med. Soc. Erlangen* 37, (1905) 278 Anm.). — 2. Wenn man konz. H_2SO_4 bei 60 bis 80° auf F, II) einwirken läßt. MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) II, 2212). — *Eigenschaften.* — Milchig weiße Trübung oder amorpher flockiger Nd.; mit W. A. und Ae. gewaschen, weißes Pulver, welches in W. kaum l. scheint, tatsächlich aber mehr oder weniger langsam in Lsg. geht. Bei k. W. gehört dazu eine wochenlange, bei warmem eine minuten- oder stundenlange Berührung. Die Zus. des lufttrockenen Pulvers schwankt zwischen H_6TeO_6 und H_4TeO_4 . Bei 100° nimmt der Wassergehalt noch ab, bei 160° entspricht er der Formel H_4TeO_4 . Der Wassergehalt der amorphen Tellursäurehydrate ist von der Umgebung abhängig und schwankt deshalb in weiten Grenzen. — Trotz ihrer Schwerlöslichkeit sind die amorphen Tellursäurehydrate stark hygroskopisch. Läßt man das weiße Pulver auf einem Uhrglase mehrere Wochen an der Luft liegen, so nimmt es an Gewicht zu und wird knetbar, ohne daß es zu einem Zerfließen kommt; dieser amorphe Zustand ist aber vorübergehend, da endlich eine Umwandlung in das kristallisierte Dihydrat erfolgt. MYLIUS.

IV. *Allotellursäure.* $(H_4TeO_4)_n(?)$. — Bildet sich beim Erhitzen übersättigter Tellursäurelsgg. Am leichtesten darstellbar, wenn man das kristallisierte Hydrat H_6TeO_6 in starkwandigen, zugeschmolzenen Reagierröhren im Oelbade auf 140° erhitzt. Es schmilzt dabei (bei ca. 136°) „im Kristallwasser“ und geht in IV) über. — In der Wärme dünner Syrup; bei Zimmertemperatur klebrige, farblose Masse, welche in jedem Verhältnis mit W. mischbar ist. Im Verlaufe eines Tages sind die Anfänge körniger Ausscheidungen wahrnehmbar; es dauert aber mehrere Monate, bis IV) völlig in das kristallisierte Hydrat F, II) zurückverwandelt ist. Auch bei der Einw. von W. auf die langsam l. Hydrate F, III) entsteht zunächst IV); bei der großen Verdünnung tritt sie aber nur vorübergehend auf. 10% ige Lsgg. von Tellursäure H_6TeO_6 und Allotellursäure zeigen chemischen Reagentien gegenüber folgende Unterschiede:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süßlich metallisch	sauer
Alkohol	weißer Nd. von H_6TeO_6	kein Nd.
Kongorot	Rotfärbung	Blaufärbung
Normal-Natronlauge	kein Nd.	weißer Nd., im Ueberschuß löslich
Na_2CO_3	kein Nd.	weißer Nd., im Ueberschuß nicht löslich
Natriumsilikat	kein Nd.	weiße Fällung
n.-Kalilauge	ll. Nd.	wl. Nd.
K_2CO_3	ll. Nd.	wl. Nd.
NH_3	ll. Nd.	wl. Nd.
Guanidinkarbonat	kein Nd.	weißer Nd.
Eiweißlösung	kein Nd.	weißer Nd.
$Na_2S_2O_3$	anfangs kein Nd.	Abscheidungen von S, später brauner Nd.

Die Eiweißrk. tritt noch ein, wenn die Allotellursäure mit 5000 T. W. verdünnt ist.

Die Allotellursäure ist eine stärkere Säure als die gew. Tellursäure; ihr Leitvermögen übertrifft das der letzteren um das fünfzigfache. Das Leitvermögen einer Allotellursäurelsg. (89 g H_4TeO_4 im Liter) betrug anfangs $k = 0.0040$, sank zunächst rapide, dann langsamer und wurde nach 1 Tagen konstant bei $k = 0.000071$; es war dann IV) vollständig in H_6TeO_6 umgewandelt. Aus kryoskopischen Beobachtungen ergibt sich, daß IV)

ein komplexes Mol. zukommt; die Wrkg. des W. besteht in einer Spaltung desselben unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser. MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) II, 2214).

V. $\text{H}_2\text{TeO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bzw. $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Hexahydrat der Tellursäure. — Kristallisiert aus kalter Lsg. (von 0°). Große, dem KH_2PO_4 ähnliche Kristalle des tetragonalen Systems. Verwittert schon beim Trocknen zwischen Filtrierpapier durch die Handwärme unter Uebergang in das Hydrat II). Trocknet man die unberührten Kristalle über P_2O_5 , so bleiben sie zuweilen selbst im Vakuum und bei Zimmertemp. völlig klar. STAUDENMAIER. — Die gesättigte wss. Lsg. von V) hat folgende Zusammensetzung:

Temperatur	Prozente an H_2TeO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. H_2TeO_4	Mol. H_2TeO_4 auf 100 Mol. Wasser
0°	13.92	66.2	1.51
5°	17.84	49.2	2.03
10°	26.21	30.2	3.31
15°	32.79	21.9	4.55

MYLIUS (*Ber.* 34, 1901) II, 2211). — Die Löslichkeitskurven von F, II) und F, V) schneiden sich bei ca. 10° . Man kann die bei 0° gesättigte Lsg. von F, V) bis auf -8° unterkühlen, obwohl der kryohydratische Punkt bei -1.5° liegt. Gewöhnlich scheidet sich beim Abkühlen zunächst Eis ab. Die Erhöhung der Konzentration erzeugt eine übersättigte Lsg., in welcher allmählich die weißen Konglomerate eines Kryohydrates sichtbar werden; dabei entspricht der Gehalt der Lsg. an H_2TeO_4 der Fortsetzung der Kurve von F, II). Die gegen -7° abgeschiedenen Kristallaggregate enthalten vermutlich das labile Hydrat F, I). MYLIUS.

VI. Tellurate. — Dieselben können abgeleitet werden: von der „normalen“ Tellursäure H_2TeO_4 , der „Ortho“tellursäure H_6TeO_6 (z. B. Ag_6TeO_6 , Hg_6TeO_6 , Zn_6TeO_6 , Cu_6TeO_6), der „Pyro“tellursäure, $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, und der „Tetra“tellursäure $\text{H}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ ($= 4\text{H}_2\text{TeO}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$); die anscheinend normalen Tellurate $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Rb}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Cs}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ag}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{HgTeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lassen sich auch als saure Salze der Orthotellursäure betrachten. — Ein dem K_2SO_4 isomorphes Kaliumtellurat, oder ein dem Glaubersalz entsprechendes Natriumtellurat ist nicht bekannt. K_2TeO_4 existiert in zwei Modifikationen, mit 2 und 5 Mol. H_2O . Versuche über seine ev. Mischfähigkeit mit K_2SO_4 , K_2SeO_4 , K_2CrO_4 , K_2MoO_4 , K_2WO_4 , K_2MnO_4 , K_2FeO_4 zeigten, daß eine solche nicht besteht. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 70; *Z. anorg. Chem.* 12, (1895) 98), STAUDENMAIER. Dagegen ist es isomorph mit dem Kaliumosmiat, RETGERS. Vgl. auch S. 869 u. 870. Es wurde bisher überhaupt kein sicherer Fall von Isomorphismus zwischen Sulfaten und Telluraten oder zwischen Selenaten und Telluraten beobachtet. E. B. HUTCHINS jr. (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1157; *C.-B.* 1905, II, 1219). Vgl. auch MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) II, 2208); ferner NORRIS u. KINGMAN (*Am. Chem. J.* 26, (1901) 318). Mit Aluminium- bzw. Chromitellurat bildet K_2TeO_4 keine dem Alaun entsprechende Verbindung (s. auch unter „Tellur und Aluminium“). OPPENHEIM. — Die Tellursäure ist eine schwache Säure (s. oben S. 885); Alkalimetallkarbonaten entzieht sie in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur soviel Base, daß das saure, beim Erhitzen soviel, daß das neutrale Salz entsteht. BERZELIUS. Tellursäure ist nicht imstande, die Kohlensäure einer äquivalenten Menge K_2CO_3 vollkommen zu ersetzen.

und erstarrt beim Erkalten zu einer blasigen, grauen, halbmattglänzenden, leicht zu pulvernden, die Elektrizität nicht leitenden M. Bei stärkerem und anhaltendem Erhitzen in einer Retorte destilliert der S, anfangs durch wenig Te dunkelrot, dann durch mehr schwarz gefärbt, über, während das Te völlig frei von S zurückbleibt. Der Körper löst sich langsam, aber vollständig, mit dunkelgelber Farbe in h. KOH oder NaOH; in frisch gefälltem Zustande löst er sich in geringer Menge in konz. NH_3 -Lsg. mit blaßgelber Farbe. BERZELIUS. Frisch gefällt, löst er sich leicht in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, die Zers. in Te und S geht aber so rasch vor sich, daß stets in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unl. Te entsteht. E. MACIVOR (*Chem. N.* 87, (1903) 209; *C.-B.* 1903, I, 1372). GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 236) halten es für möglich, daß dem roten Nd. im Moment seiner Entstehung nicht die Formel TeS_2 , sondern die einer sulfotellurigen Säure, H_2TeS_3 oder $\text{H}_2\text{TeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ zukommt.

b) *Kolloidales Tellurdisulfid.* — Leitet man in stark abgekühlte, wss. Lsgg. von Verbb. des vierwertigen Te vorsichtig sehr wenig H_2S ein, so entsteht je nach der Konzentration der Lsg. eine lichtgelbbraune, orangefarbene, rötlichbraune oder schwarzbraune Fl., die sich bequem dialysieren läßt. — Die reinen Lsgg. des Tellurdisulfidhydrosols sind in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig und zeigen blaue Fluoreszenz. Konz. Lsgg. erscheinen im auffallenden Lichte grau und undurchsichtig trübe. Verd. Hydrosole sind nach der Dialyse unbegrenzt lange haltbar, konzentrierte scheiden bald unl. Sulfid als Gel ab. Die Lsgg. lassen sich ohne Hydrogelbildung durch Papier filtrieren, auch vertragen sie kurzes Aufkochen. Bei längerem Kochen, beim Schütteln mit Tierkohle oder BaSO_4 , oder beim Erwärmen mit Elektrolyten entfärben sie sich unter Abscheidung von Te und S. — Wenn man das gereinigte, flüssige Hydrosol in einer Kältemischung gefrieren läßt, so scheiden sich aus der Eismasse rötlichbraune Flocken des festen Hydrosols aus, welche beim Schmelzen des Eises bis auf einen geringen Rückstand wieder in Lsg. gehen. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 292).

c) *Sulfotellurite.* — Sie leiten sich sämtlich von der im freien Zustand unbekannten Säure $\text{H}_2\text{TeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ ab; sie sind also basisch. Vgl. die basischen Sulfantimonite (S. 715). — STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 221) führt ein Kaliumsalz K_2TeS_3 an (siehe daselbst). Die Salze der Alkalimetalle werden durch Sättigen der wss. Lsg. der Tellurite mit H_2S dargestellt; dabei scheiden sich Te und S aus, während das Sulfotellurit gelöst bleibt, nach: $3\text{R}_2\text{TeO}_3 + 9\text{H}_2\text{S} = \text{R}_6\text{TeS}_3 + 2\text{Te} + 4\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$. Sie bilden sich auch bei Einw. von Alkalimetalldisulfiden auf TeO_2 in der Siedehitze; die Polysulfide werden von TeO_2 nur langsam und unvollständig zersetzt. Beim Auflösen des vermeintlichen TeS_2 (s. oben) in KOH entstehen Kaliumtellurit und -sulfotellurit, etwa nach: $5\text{TeS}_2 + 18\text{KOH} = 3\text{K}_2\text{TeO}_3 + 2\text{K}_4\text{TeS}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Die Salze der Erd- und Schwermetalle erhält man durch Umsetzung eines Salzes des betreffenden Metalles mit einem l. Alkalimetallsulfotellurit. — Die Alkalimetallsulfotellurite sind wasserfrei braungelb, kristallwasserhaltig hellgelb. Sie lassen sich bei Luftabschluß ohne Zers. glühen und sind ziemlich luftbeständig. In W. sind sie ll.; die wss. Lsgg. zersetzen sich rasch an der Luft unter B. von Thiosulfat und Abscheidung eines grauen metallähnlichen Gemenges von Te mit S (s. oben). Das Verhalten gegen Säuren s. oben. A. löst unter teilweiser Zers. — Abscheidung von Te und S — mit dunkelgelber Farbe. Die Verbb. der Schwermetalle zerfallen meist beim Glühen auch bei Luftabschluß; es entsteht Metaltellurid und der wird entweder vollständig oder nur zum Teil vertrieben. BERZELIUS.

3. *Tellurtrisulfid?* a) TeS_3 ? — Sättigt man eine Lsg. von H_2TeO_3 mit I_2S und läßt sie dann in einem geschlossenen Gefaße bei mäßiger

(1883) 1008). — 2. Leitet man tellurwasserstoffhaltigen Wasserstoff (die Darst. s. S. 872) in eine Lsg. von TeO_2 in konz. H_2SO_4 ein, so färbt sie sich sofort rot infolge der B. von STeO_3 nach: $2\text{TeH}_2 + \text{TeO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{STeO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$; bei längerem Einleiten tritt Entfärbung ein unter Abscheidung von Wasserstoffpertellurid (s. S. 872). Eine Rotfärbung tritt auch ein beim Einleiten von H, dem Selen-, Phosphor- oder Arsenwasserstoff beigemengt sind. — 3. Tellurmonoxyd wird von konz. H_2SO_4 mit roter Farbe unter B. von STeO_3 und Tellursulfat gelöst nach: $2\text{TeO} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{STeO}_3 + (\text{SO}_4)_2\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$. DIVERS u. SHIMOSE. — 4. Tellur löst sich in rauch. oder konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., bzw. bei schwachem Erwärmen in geringer Menge mit roter Farbe auf; diese Rotfärbung rührt von gelöstem STeO_3 her. WEBER, DIVERS u. SHIMOSE. Daß Te von konz. H_2SO_4 mit roter Farbe aufgenommen wird, wurde zuerst von MÜLLER v. REICHENSTRIN und KLAPROTH beobachtet; später wurde die Rk. von N. W. FISCHER und MAGNUS genau untersucht, und als Ursache der Rotfärbung von dem ersteren die B. eines niederen Oxydes des Te, das sich in H_2SO_4 mit roter Farbe löse, von dem letzteren diejenige einer Verb. des Te mit der H_2SO_4 (ähnlich jener des S und Se mit derselben) angenommen. Die Einzelheiten s. Pogg. 10, (1827) 491; 12, (1828) 153; 14, (1828) 328; 15, (1829) 77; 16, (1829) 118. — In k. rauchender H_2SO_4 löst sich gepulvertes Te im Verhältnis 1 : 48 unter B. von SO_2 , in konz. H_2SO_4 löst sich nur $\frac{1}{1000}$ Teil Te und ohne B. von SO_2 ; erwärmt man die Lsg. mäßig, so nimmt ihre Farbe an Tiefe zu. FISCHER. Beim Auflösen des Te in k. H_2SO_4 entsteht kein SO_2 , MAGNUS, DIVERS u. SHIMOSE; die rote Lsg. bleibt bei Luftabschluß lange Zeit unverändert, an der Luft entfärbt sie sich allmählich unter Entw. von SO_2 . MAGNUS. Die rote Säure entfärbt sich auch in geschlossener Röhre langsam unter B. von TeO_2 und von SO_2 nach: $\text{STeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{TeO}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. DIVERS u. SHIMOSE. — Erhitzt man die rote Lsg., so bilden sich unter Entfärbung Tellursulfat und SO_2 . KLAPROTH, FISCHER, BERZELIUS, ROSE (*Anal. Chem.* 1851, I, 411), HILGER (*Ann.* 171, (1874) 211), DIVERS u. SHIMOSE; SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* 4, (1871) 113). — Das Verhalten der Lsg. gegen Wasser s. unten. — Die Rotfärbung der konz. H_2SO_4 durch Te und Telluride der Schwermetalle kann zur Erkennung des Te in Mineralien (Schrifterz, Blättererz, Tetradymit) dienen. KOBELL (*Ber. Bayr. Akad.* 1857, 302; *J. B.* 1857, 589). Man behandelt das fein gepulverte Mineral zunächst mit verd. HCl zur Entfernung von Gangart und erwärmt dann den wieder getrockneten Rückstand mäßig mit konz. H_2SO_4 . PRIWOZNIK.

Darstellung. — Man trägt trockenes, gepulvertes Te in ganz reines, bei 14.8° schmelzendes SO_2 ein; das Te wird sogleich rot und verwandelt sich in eine zähe Masse. Die B. des Körpers geht am leichtesten zwischen 30 und 35° vor sich; bei niedrigerer Temp. findet die Vereinigung nur langsam statt, bei höherer tritt leicht Zers. ein. Das überschüssige SO_2 bleibt bei Anwendung eines ganz H_2SO_4 -freien Präparates farblos, im entgegengesetzten Falle färbt es sich mehr oder weniger rot. Man gießt schließlich das unveränderte SO_2 ab und befreit den Körper davon möglichst durch Drücken mit einem Glasstab. Eine festere Konsistenz nimmt er dann beim Abkühlen an. WEBER. Die Darstellungsweise von DIVERS u. SHIMOSE s. *Ber.* 16, (1883) 1008. Diese vertreiben das überschüssige SO_2 aus dem Körper durch Erhitzen im Vakuum auf 35° .

Eigenschaften. — Amorphe, bei gewöhnl. Temp. zähe, in der Kälte harte, amethystrote, in dünnen Schichten durchsichtige Masse. WEBER, DIVERS u. SHIMOSE. Erweicht, ohne zu schmelzen, bei 30° . DIVERS u. SHIMOSE. Rein ist es bei gewöhnl. Temp. im verschlossenen Rohre ganz beständig; enthält es SO_2 , so wird es braun und SO_2 wird entwickelt. DIVERS u. SHIMOSE. Die von WEBER angegebene große Zersetzlichkeit des STeO_3 bei gewöhnlicher Temp. und namentlich beim Erwärmen rührt wohl von anhaftendem SO_2 her. An fr. Luft zersetzt es sich sogleich in der unten bei der Einw. des V^r gegebenen Weise. WEBER. Wird das rote STeO_3 längere Zeit im auf 35° erwärmt, so geht es in eine hellrotbraune Modifikation ü

nach m. C. VRBA (*Z. Kryst.* 19, (1891) 5). Die Kristalle bilden, wenn sie bei sehr langsamer Abkühlung der schwefelsauren Lsg. erhalten wurden, sehr kleine, farblose, diamantglänzende sechsseitige Prismen, wenn sie bei rascher Erkaltung, bzw. beim Abdampfen zur Trockene nach 2) erhalten wurden, mkr. sechsseitige Täfelchen. Sie stellen stets Gruppen von fünf Zwillingen dar mit {110} als Zwillingsebene; einfache Kristalle wurden nicht beobachtet. VRBA. — Spez. Gew. des tafeligen Salzes: 4.605, des prismatischen: 4.7; die letztere Zahl ist wegen Anwendung von sehr wenig Substanz zur Bestimmung eine nur annähernde. VRBA. Sehr beständig, nicht hygroskopisch; wird beim Erhitzen auf 440° gar nicht, bei 500° nur sehr wenig zersetzt, so daß man es durch Erhitzen leicht von überschüssiger H_2SO_4 befreien kann. Beim Erhitzen im Vakuum wird es viel schneller zersetzt. METZNER. Schmilzt beim Erhitzen und verliert bei höherer Temp. sämtliches SO_3 ; im Rückstand bleibt TeO_2 . BERZELIUS. Kaltes Wasser wirkt nur langsam ein, h. W. zersetzt vollständig in TeO_2 und H_2SO_4 . BERZELIUS, KLEIN u. MOREL. — Löst sich in warmer HCl und HNO_3 und scheidet sich aus der in der Hitze gesättigten Lsg. beim Erkalten in Körnern wieder aus. BERZELIUS. — Mittels des bas. Tellursulfates läßt sich eine sehr genaue Trennung des Se und Te ausführen: Man fällt Se und Te aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. zusammen durch SO_2 , löst den Nd. in einem Gemenge von HNO_3 und überschüssiger H_2SO_4 ; es bildet sich Tellursulfat, während Se kein oder nur ein unbeständiges Sulfat bildet. Beim Erhitzen entweicht das Se, ohne Te mitzureißen. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

		KLEIN u. MOREL nach 1).			
2TeO_2	322	80.10	79.6	79.9	80.9
SO_3	80	19.90	19.7	20.2	
	402	100.00	99.3	100.1	

BRAUNER nach 2).	VRBA. nach 1).	METZNER nach 1).		KÖTHNER nach 1).	
		Berechnet für	Gefunden.	Berechnet für	Gefunden.
		$2\text{TeO}_2, \text{SO}_3$		$(\text{TeO}_2)_2, \text{SO}_3$	
79.67—79.93	79.77	64.00% Te	63.5 – 63.9 % Te		
	20.09	20.00% SO_3	19.96—20.7	20.03	19.81—20.06
	99.86				

b) *Neutrale bzw. saure Tellursulfate.* — Wurden, wie es scheint, zwar beobachtet aber nicht näher untersucht. — 1. Erhitzt man Te mit überschüssiger konz. H_2SO_4 bis zur Entfärbung der Fl., so scheidet sich beim Erkalten ein leicht in W. l. Salz aus. FISCHER. GUTBIER (*Studien über das Tellur*, S. 47) erhielt hierbei das bas. Tellursulfat. — 2. Wird Te (1 Mol.) in H_2SO_4 (1 Mol.), welche mit W. verdünnt ist, unter Zusatz von konz. HNO_3 heiß gelöst, so scheidet sich beim Erkalten viel TeO_2 aus; die davon getrennte Fl. liefert nach Verdampfung der HNO_3 perlmutterglänzende Schuppen von neutralem Sulfat $\text{Te}(\text{SO}_4)_2$. BERZELIUS. — 3. Aus der roten Lsg. von TeO in konz. H_2SO_4 scheidet sich nach kurzer Zeit kristallinisches neutrales Tellursulfat aus. DIVERS u. SHIMOSE (S. 874).

III. Tellur, Schwefel und Stickstoff. A. *Ammoniumsulfotellurit*. $(\text{NH}_4)_6\text{TeS}_7$ bzw. $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{TeS}_2$. — Scheidet sich aus einer mit H_2S gesättigten Lsg. von Ammoniumtellurit beim Verdunsten im Vakuum über K_2CO_3 aus. — Blaßgelbe, vierseitige Prismen. Verliert an der Luft $(\text{NH}_4)\text{HS}$. BERZELIUS. Zersetzt sich völlig über H_2SO_4 . STAUDENMAIER.

B. *Ammoniumtellursulfat*. $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4, \text{Te}_2\text{SO}_7, 2\text{H}_2\text{O}$. — Darst. und Eigenschaften analog dem entspr. Kaliumsalz (vgl. daselbst). METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

	METZNER.	
	Berechnet.	Gefunden.
Te	45.8	45.4 45.5
NH_4	8.1	2.9
SO_3	29.3	28.9

b) *Mit 4 Mol. H₂O.* — Ist bei der Darst. der Tellurtetrafluoriddoppelsalze (s. unten) die tellurige Säure im Ueberschuß, so scheidet sich ein vier Mol. Kristallwasser enthaltendes Tellurtetrafluorid aus. HÖGBOM (*Bull. soc. chim.* [2] 35, 60; *J. B.* 1881, 172).

		HÖGBOM.
Te	46.37	45.69
Fl	27.54	26.99
H ₂ O	26.09	26.76
TeFl ₄ , 4H ₂ O	100.00	99.44

c) *Verbindungen mit Metallfluoriden.* — Bildet mit den Fluoriden des NH₄, K und Ba Verbb. der allgemeinen Formel RFl, TeFl₄. Kupfer-, Silber-, Beryllium-, Zink- und Nickelfluorid geben nicht analoge Verbb. Man erhält sie aus Lsgg. von TeO₂ und dem betreffenden Hydroxyd bzw. Karbonat in HFl beim Verdunstenlassen über H₂SO₄. Sie bilden farblose Kristalle, die an der Luft trübe werden und von W. anscheinend zersetzt werden. HÖGBOM. — Ein nicht näher untersuchtes Natriumfluoriddoppelsalz hatte schon BERZELIUS beobachtet.

B. *Tellurhexafluorid.* TeFl₆. — Bei der Einw. von elektrolytisch dargestelltem Fl auf Te bei —78° erhält man eine weiße kristallinische M., die sich beim Steigen der Temp. zuerst in eine klare, leicht bewegliche Fl. und dann in ein Gas von unangenehmem, an den des H₂Te und zugleich des O₂ erinnerndem, Geruche verwandelt. Der Druck der festen Verb. wird bei 237.5" abs. = 760 mm; der F. liegt dicht unter dem Kp. Kritische Temperatur 356.25° abs. (83.25° C). — DD. des Gases = 119.5 (bezogen auf O = 16), Mol.-Gew. somit = 239; berechnet für TeFl₆: 241.6. — Greift Glas nicht an. — W. zersetzt nach: TeFl₆ + 4H₂O = H₂TeO₄ + 6HFl. — Gefunden: 50.06 und 51.9 % Te; berechnet für TeFl₆: 52.6 %. — PRIDEAUX (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) I, 316; *C.-B.* 1906, I, 1524).

C. *Telluroxyfluoride.* — TeO₂ absorbiert HFl unter Wärmeentwicklung. DITTE. — α) TeO₂, TeFl₄, 2H₂O. — Scheidet sich aus der Mutterlauge von β) beim Abkühlen und Reiben an den Gefäßwandungen oder beim Impfen mit einem Kriställchen bei gewöhnlicher Temp. aus. — Weiße kristallinische M. oder milchweiße kleine Kristalle, leichter zerfließlich als β). Zersetzt sich beim Erhitzen nach: TeO₂, TeFl₄, 2H₂O = 2TeO₂ + 4HFl. — Durch W. wird es unter Abscheidung von H₂TeO₃ zersetzt; es ist l. in W., das mit HNO₃ angesäuert ist. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

	Berechnet.	METZNER.	
		Gefunden.	
Te	60.0	63.6	63.4
Fl	19.0	18.4	18.7

β) 3TeO₂, 2TeFl₄, 6H₂O. — Man löst TeO₂ in reiner konz. HFl und dampft bis fast zur Trockene ein; der sirupöse Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen kristallinischen M. Diese löst man in 43.6% iger HFl und kühlt die erhaltene Fl. auf —20° ab. Erst nach einigen Stunden scheiden sich aus der übersättigten Lsg. harte, durchscheinende Kristalle in halbkugeligen, radialstängeligen Aggregaten oder große 2 bis 3 cm lange Nadeln aus, die auf porösem Thon von der Mutterlauge befreit werden. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter B. von TeFl₄, das sublimiert, während fluorhaltiges TeO₂ zurückbleibt. Wird durch W. beim Erhitzen zersetzt nach: 3TeO₂, 2TeFl₄, 6H₂O = 5TeO₂ + 8HFl + 2H₂O. METZNER.

	Berechnet.	METZNER.	
		Gefunden.	
Te	64.25	63.56	64.6
Fl	15.26	15.16	14.9

¹⁾ Im Original infolge eines Druckfehlers 15.94. W. P.

H. ROSE (nach 1).					MICHAELIS (nach 3).			
Te	128	64.88			Te	127.7	64.85	64.17
2Cl	70.8	35.62	87.04	37.77	Cl ₂	70.74	35.65	35.79
<hr/>					<hr/>			
TeCl ₄	198.8	100.00			TeCl ₄	198.44	100.00	99.96

B. *Tellurtetrachlorid*. TeCl₄. — 1. Man leitet solange Chlor über schwach erwärmtes Te, bis die zuerst entstehende Fl. — eine Lsg. von Te in TeCl₄ — bernsteingelb geworden ist und destilliert schließlich das Chlorid aus einem Fraktionierkölbchen. BERZELIUS, MICHAELIS (*Ber.* 20, (1887) 1780 und 2491). — 2. Entsteht auch bei der Einw. von S₂Cl₂ auf Te und natürlich vorkommende Telluride sowohl bei gewöhnlicher als auch bei einer bis zum Kp. des S₂Cl₂ (139°) gesteigerten Temperatur nach: $\text{Te} + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_4 + 4\text{S}$. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 188; *C.-B.* 1902, I, 905), MACJVR (*Chem. N.* 86, (1902) 308; *C.-B.* 1903, I, 353). Aus dem Reaktionsgemisch können überschüssiges S₂Cl₂ und S durch CS₂ ausgezogen werden, V. LENHER; bei Anwendung von überschüssigem S₂Cl₂ kristallisiert TeCl₄ beim Erkalten aus. MACJVR.

Schneeweiße, kristallinische Masse. Schmilzt bei 224°, CARNELLEY u. WILLIAMS, 214°, MICHAELIS, 214.5°, MACJVR, zu einer bernsteingelben Fl. welche beim Erhitzen bis in die Nähe des Sdp. des TeCl₄ dunkelrot wird. BERZELIUS. Siedet unzersetzt bei 414°, CARNELLEY u. WILLIAMS, bei 380°. MICHAELIS; liegt sein Sdp. über 380°, so enthält es TeO₂ beigemengt. MICHAELIS. — Dampfdichte 9.03 bis 9.22 bei 448°, 8.86 bis 8.47 bei 530° (im Dampf von Phosphorpentasulfid); berechnet für TeCl₄ 9.33. MICHAELIS. Der gelbe Dampf zeigt kein Absorptionsspektrum. WÜLLNER (*Ber.* 20, (1887) 2491). — An trockener Luft beständig; an feuchter zerfließt es zu einer klaren, gelben Fl., die allmählich milchig wird und unter Verlust von HCl zu einem Oxychlorid eintrocknet. BERZELIUS, LENHER. Löst sich völlig in sd. W.; aus der Lsg. scheiden sich bei langsamem Erkalten größere Kristalle von TeO₂ (s. oben S. 875) neben kleineren eines Oxychlorids aus. Löst sich leicht in HCl; beim Verdampfen der Lsg. bleibt ein Oxychlorid zurück. BERZELIUS. Die Lsg. verhält sich wie eine solche von TeO₂ in HCl (s. oben S. 877). — TeCl₄ ist in S₂Cl₂ in der Kälte swl., in der Wärme aber ll. LENHER. — Die Einw. von TeCl₄ auf TeH₂ s. ds. Bd. S. 874. — Läßt sich mit TeCl₂ in jedem Verhältnis zusammenschmelzen; waltet das letztere vor, so ist die Mischung schwarz und undurchsichtig; ist das TeCl₄ im Ueberschuß, so ist sie gelblich und geschmolzen dunkelrot. BERZELIUS. Durch organische Substanz wird das TeCl₄ unter Gelbfärbung zu TeCl₂ reduziert, welches beim Erhitzen sich mit violetter Dampf verflüchtigt. BERZELIUS. — Leitet man trockenes NH₃ bei 200 bis 250° über TeCl₄, so färbt es sich schwarz infolge von Ausscheidung von Te nach: $3\text{TeCl}_4 + 16\text{NH}_3 = 3\text{Te} + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{N}$. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

MICHAELIS.			
Te	127.7	47.44	47.26
4Cl	141.48	52.56	52.44
<hr/>			
TeCl ₄	269.18	100.00	99.70

C. *Verbindungen des TeCl₄*. a) *Mit Chlorwasserstoff*. TeCl₄·HCl·5H₂O. *Tellurtetrachloridchlorhydrat*. — Man löst TeCl₄ in konz. HCl und sättigt die Lsg. bei —30° mit gasförmigem HCl. — Feine gelbe Nadeln, ähnlich denen des Tellurbromidbromhydrats. Schmp. —20°. Läßt sich bei Luftschluß bei —25° auf porösem Porzellan trocknen. Raucht an der Luft unter Abgabe von HCl. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

sinkt. Aus der tiefdunkelbraunen Mutterlauge erhält man beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. noch weitere Mengen des Jodids in Form von Kristallskeletten von glänzend silbergrauer Farbe. BERZELIUS, GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 108).

Dunkelgraues, körniges Pulver oder eisengraue Prismen. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei bis zum Sieden gesteigerter Temperatur. Es verflüchtigt sich zuerst lediglich Jod, dann immer tellurreicheres Jod, bis ein Gemenge von viel Tellur mit wenig Jod zurückbleibt. W. zersetzt unter B. von Telluroxyjodid. Bei gewöhnlicher Temp. wirkt das W. nur in geringem Grade ein und bleibt farblos, nimmt jedoch etwas HJ auf, in der Siedehitze färbt es sich dunkelbraun; nach völligem Auskochen bleiben von 100 T. des Tetrajodids 36.5 T. Oxyjodid zurück, was annähernd der Gleichung $3\text{TeJ}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Te}_3\text{O}_4\text{J}_4 + 8\text{HJ}$ entspricht, welche 50.1% Oxyjodid verlangt, wenn man die Löslichkeit des TeJ₄ in Betracht zieht. Ist auch in abs. A. nicht ohne teilweise Zers. löslich. BERZELIUS. — Nach GUTBIER u. FLURY wird TeJ₄ durch kochendes W. glatt zersetzt nach: $\text{TeJ}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 4\text{HJ}$. — In konz. NH₃ und in Alkalilaugen ist TeJ₄ ll. Verdünnt man die klaren, farblosen Lsgg. und versetzt sie mit HCl im Ueberschuß, so wird unter Braunfärbung der Fl. das J vollständig gefällt und läßt sich mit Na₂S₂O₃-Lsg. titrieren. GUTBIER u. FLURY.

GUTBIER u. FLURY.

Te	20.09	20.02
J	79.92	78.98—80.75
TeJ ₄ (634.4)	100.01	

C. Verbindungen des TeJ₄. a) Mit Jodwasserstoff. TeJ₄,HJ mit 8 oder 9 Mol. H₂O. — 1. Aus einer gesättigten Lsg. von TeJ₄ in konz. Jodwasserstoffsäure scheiden sich beim Verdunsten über H₂SO₄ und CaO große, rechtwinklig vierseitige, metallglänzende Prismen aus. Diese schmelzen, wenn sie in einer Glasröhre eingeschlossen sind, schon bei der Wärme der Hand zu einer dunkelbraunen Fl., welche beim Erkalten wieder erstarrt. Beim Erhitzen in offenen Gefäßen tritt bei 50 bis 60°, ohne daß der Körper schmilzt, Zers. ein: HJ verflüchtigt sich und TeJ₄ von der Form der ursprünglichen Kristalle, aber matt und porös, bleibt zurück. — W. zersetzt die Kristalle unter Abscheidung von TeJ₄. BERZELIUS. — 2. Man löst tellurige Säure in einer gesättigten Lsg. von HJ und leitet in die dunkelbraune Lsg. einen Strom von HJ. Die Fl. erhitzt sich und bald bilden sich schöne schwarze Kristalle vom Glanze des Jods, die aus prismatischen Nadeln bestehen. Die Abscheidung wird vervollständigt, wenn man unter Kühlung mit HJ sättigt. Die Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und auf Thon getrocknet. — Rauchen nicht, zerfließen aber zu einer zähen dunkelbraunen Fl. Schmelzen, bei Luftabschluß erhitzt, bei 55° und erstarren beim Erkalten unverändert. Bei höherer Temp. verlieren sie zuerst H₂O, dann unter Zers. HJ, zuletzt hinterbleibt eine stahlgrane M. von TeJ₄, welche die Formen des Jodhydrats beibehalten hat und sich beim Erhitzen an der Luft unter Aufflammen in J und TeO₂ zersetzt. METZNER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 203).

METZNER (nach 2).

Berechnet für			Gefunden.		
Te	13.82	Te	14.10	13.67	13.90
J	68.57	J	69.93	69.57	69.47
Diff.	17.61	Diff.	15.96	16.76	16.62
TeJ ₄ ,HJ,9H ₂ O	100.00	TeJ ₄ ,HJ,8H ₂ O	100.00	100.00	100.00

b) Mit den Jodiden der Alkalimetalle. — Die Doppelsalze haben die Formel R₂TeJ₆ bzw. 2RJ,TeJ₄. Man erhält sie durch Zusatz des betreffenden Jodids zu einer Lsg. von TeO₂ in konz. HJ, wobei die wl. (das Cs-Rb-Salz) als Ndd. ausfallen, während das leichter l. Kaliumsalz beim

haltige Salz. WHEELER. — v. HAUER schrieb dem Salz 3 Mol. H_2O zu; WHEELER fand jedoch, daß die Kristalle im Innern mechanisch W. einschließen, und daß hiervon befreites Salz nur 2 Mol. enthält. — Große, dunkelrote, undurchsichtige, lebhaft glänzende, oktaederähnliche Kristalle des rhombischen Systems. v. HAUER. Rhombisch (bisphenoidisch). GRAILICH u. LANG (*Anz. Wien. Akad.* 27, (1857) 18) beobachteten $o\{111\}$ als Bipyramide ausgebildet, ferner klein: $c\{001\}$, $e\{012\}$, $q\{011\}$. $a:b:c = 0.6857:1:0.9415$. $(111):(1\bar{1}1) = 89^\circ 57'$; $(111):(11\bar{1}) = 61^\circ 58'$; $(011):(0\bar{1}1) = 86^\circ 33'$. BAKER (*J. Chem. Soc.* 85, (1879) 712) beobachtete sphenoidisch ausgebildete Kristalle. $o\{111\}$ groß. $w\{1\bar{1}1\}$. $a:b:c = 0.6711:1:0.9167$. $(111):(1\bar{1}1) = 56^\circ 51'$; $(111):(11\bar{1}) = 62^\circ 34'$. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optisch negativ, Achsenebene $a\{100\}$, s. a. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 539). — Verwittert an trockener Luft oberflächlich und wird gelb, v. HAUER; überzieht sich mit einer hellroten Schicht, WHEELER. Verliert beim Erhitzen auf 120° das Kristallwasser ohne zu schmelzen; das entwässerte Salz ist orangerot. Bei starkem Erhitzen verflüchtigt sich $TeBr_4$. v. HAUER. Löst sich unzersetzt in wenig Wasser; verdünnt man die Lsg., so scheidet sich H_2TeO_3 aus. BERZELIUS, v. HAUER, WILLS (*Ann.* 202, (1880) 242). Läßt sich aus verd. HBr umkristallisieren. WHEELER. Alkohol wirkt zersetzend. BERZELIUS.

		WHEELER.		v. HAUER.		WILLS.	
		Durch Erh. entwässert.	Aus heißer Lsg. krist.	Durch Erh. entwässert.		Durch Erh. entwässert.	
K	11.44	11.52 bis 11.71	11.67 bis 11.70				
Te	18.30	18.29 bis 18.58	18.06				
Br	70.26	70.09 bis 70.25	69.40 bis 70.24	69.924		69.93 bis 70.07	
K_2TeBr_6	100.00	Berechnet für		WHEELER.		v. HAUER.	
K	10.87		10.61	10.90	11.07	10.73	10.34
Te	17.38		16.96	17.59	17.29	17.46	
Br	66.74		65.11	66.35	66.36	66.34	64.83
H_2O	5.01		7.32	5.33	5.53	5.73	7.32

$K_2TeBr_6, 2H_2O$ 100.00 $K_2TeBr_6, 3H_2O$ 100.00

E. *Kaliumtellurjodid*. $K_2TeJ_6, 2H_2O$ bzw. $2KJ, TeJ_4, 2H_2O$. Vgl. oben, S. 906. — Man neutralisiert eine Lsg. von TeJ_4 in konz. HJ genau mit KOH und läßt freiwillig verdunsten, BERZELIUS, oder man kocht TeJ_4 mit einer sehr konz. Lsg. von KJ in rauchender HJ, filtriert heiß und läßt erkalten. WHEELER. — Schwarze, stark metallisch glänzende, prismatische Kristalle, BERZELIUS, des monoklinen Systems, WHEELER; gepulvert grauschwarz. — Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.7047:1:0.5688$; $\beta = 120^\circ 53'$. Prismen, gebildet von $c\{001\}$, $b\{010\}$, $q\{031\}$; am Ende $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$. $(110):(010) = 58^\circ 50'$; $(110):(001) = 63^\circ 57'$; $(110):(11\bar{1}) = 60^\circ 42'$; $(001):(11\bar{1}) = 55^\circ 21'$; $(010):(11\bar{1}) = 61^\circ 42'$. — Gibt beim Erhitzen auf 100° bis 115° sein Kristallwasser ab, ohne sich zu zersetzen; im entwässerten Salz gefunden: 78.78% J; berechnet für K_2TeJ_6 : 78.70% J. Verwittert oberflächlich an trockener Luft, wobei die Flächen matt schwarz werden. WHEELER. Ist leicht in W. mit brauner Farbe löslich; die Lsg. trübt sich bei der Verdünnung mit viel W. infolge von Zersetzung. BERZELIUS.

		WHEELER.	
K	7.81	8.41	8.70
Te	12.48	12.25	12.95
J	76.11	75.97	76.68
H_2O	3.60	3.57	
$K_2TeJ_6, 2H_2O$	100.00	100.00	

F. *Kaliumtellurjodate*. a) *Kaliumtellurmonoiodat*. $K_2O, J_2O_5, 2TeO_3, 6H_2O$. — Scheidet sich aus einer Lsg. der Komponenten (in der berechneten Menge) beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in sehr guter Ausbeute aus. Es läßt sich unzersetzt aus W. umkristallisieren. Farblos, als nadelförmige, teils flache Prismen. WEINLAND u. PRAUSE (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 49). Rhombisch bipyramidal. $a:b:c = 0.6082:1:0.4707$. Komb.

ca. 40 Teilen W. Geht in Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur im Laufe mehrerer Wochen, bei 60° nach wenigen Stunden in C, b, α) über. MYLIUS (*Ber.* 34, (1901) 2208).

Vermutlich gibt es noch leichter lösliche Hydrate mit höherem Wassergehalt. Ein dem Glaubersalz entsprechendes Dekahydrat scheint nicht zu bestehen. MYLIUS. FUNK (*Ber.* 33, (1900) 3696).

c) *Mononatriumtellurat*. $\text{NaHTeO}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — 1. Fügt man zu einer in der Siedehitze bereiteten Lsg. von Tellursäure in einer Lsg. von Na_2CO_3 nach dem Erkalten soviel Essigsäure hinzu, daß das sich zunächst ausscheidende Salz C, c) wieder gelöst wird, und verdampft man die Lsg. im Wasserbade zur Trockene unter Erwärmung bis zu völliger Vertreibung der Essigsäure, so erhält man ein Gemenge von Mononatriumtellurat und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, welches letzteres sich durch 85%igen A. entfernen läßt. So dargestellt enthält das Salz $1\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser. *Ber.* 14.83%; gef. (Gesamtwasser) 14% H_2O . — Weißes, langsam aber vollkommen in W. l. Pulver. Wird beim Erhitzen bis zur Entwässerung gelb und zerfällt dabei in Na_2TeO_4 und Tetratellurat (C, e), von denen das erstere sich durch anhaltendes Waschen mit W. ausziehen läßt. — 2. Dasselbe Salz erhält man durch Auflösen von 2 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. Na_2CO_3 in Wasser; fügt man zu dieser Lsg. noch 1 Mol. Na_2CO_3 , so scheidet sich beim Verdunsten nicht C, b), sondern C, c) in klaren sirupartigen Tropfen aus. BERZELIUS.

d) *Mononatriumpyrotellurat*. NaHTe_2O_7 . — Vgl. S. 880 u. 887. — Die Lsg. von 4 Mol. H_6TeO_6 und 1 Mol. Na_2CO_3 in W. trocknet bei freiwilliger Verdunstung zu einer klaren, gummiartigen M. ein, welche bei mäßiger Wärme milchweiß wird. Die letztere löst sich langsam in k. W. unter Zurücklassung eines weißen Pulvers, welches eine in W. unl. Modifikation des Salzes darstellt (vgl. das Kaliumsalz, S. 915). BERZELIUS.

e) *Natriumtetratellurat*. $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_{18}$. — Vgl. S. 880 u. 887. — Das Salz C, d) in seiner wasserlöslichen Form sowohl, als in seiner unlöslichen geht beim Erhitzen unter Wasserverlust in gelbes unl. Tetratellurat über. BERZELIUS.

D. *Natriumsulfotellurit*. Na_6TeS_5 . — Vgl. S. 892. — Man sättigt eine Lsg. von Na_2TeO_3 mit H_2S , filtriert von dem hierbei sich ausscheidenden Tellurdisulfid ab, und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. Es bleibt eine blaßgelbe, nicht kristallinische M. zurück, welche sich an der Luft zersetzt. Sie liefert auf 22 T. TeS_2 40.5 T. NaCl , woraus das Verhältnis $\text{Te}:\text{Na} = 1:6.04$ hervorgeht. BERZELIUS. — Beim Einleiten von H_2S in eine alkal. Lsg. von Natriumtellurat erhielten GUTBIER u. FLURY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 272) ein Salz von der Zus. $\text{Na}_2\text{TeS}_3, 2\text{H}_2\text{S}$ (ber. für $\text{Na}_2\text{TeS}_3, 2\text{H}_2\text{S}$ 87.74% Te , 47.43% S ; gef. 37.53% Te , 47.45% S); es ist aber nicht sicher, ob das untersuchte Prod. einheitlich war.

E. *Natriumsulfotellurat*. Na_2TeS_4 . — Vgl. S. 893. — Man leitet H_2S in eine Lsg. von Na_2TeO_4 , bringt das sich hierbei ausscheidende TeS_2 durch Zusatz von NaOH wieder in Lsg., und sättigt schließlich vollständig mit H_2S . Beim Konzentrieren der Lsg. erhält man das Salz in schwefelgelben, nadelförmigen Kristallen. OPPENHEIM.

F. *Natriumfluorid-Tellurfluorid*. — Vgl. S. 898. — Undeutliche Kristalle, in sehr wenig kochendem W. l., durch k. W. Zersetzung erlegend. BERZELIUS. — Ein Natriumfluortellurat wurde nicht erhalten (vgl. S. 899). WEINLAND u. ALFA.

G. *Tellurnatriumjodid*. — Vgl. S. 906. — Kristallisiert schwierig beim Abdampfen der wss. Lsg. Die Kristalle sind wasserhaltig, braun, nicht metallglänzend, hygroskopisch und sehr leicht in W. und A. löslich. BERZELIUS.

H. *Natriumtellurmonophosphat*. $2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{TeO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$. — Wird am besten erhalten, wenn man eine Lsg. von 2 Mol. H_3PO_4 , 1 Mol. H_6TeO_6 und 2 Mol. NaOH langsam über H_2SO_4 verdunsten läßt. Erst wenn sie ziemlich konz. geworden ist, scheidet sich das Salz aus; die letzten sehr dicken Laugen liefern

Tellur und Antimon.

Antimontellurlegierungen. Antimontelluride. — Der der Formel SbTe entsprechende, durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltene Körper stellt eine homogene, spröde, hellstahlgraue, metallglänzende Masse dar mit deutlichem Blätterdurchgang. Der Körper Sb_2Te_3 , ebenso dargestellt, bildet eine homogene, hellstahlgraue bis zinnweiße, stark metallglänzende, ausgezeichnete Spaltungsflächen zeigende Masse; er ist in dünneren Blättern geschmeidig, in entgegengesetzter Richtung spröde. Beide lösen sich in HNO_3 und Königswasser. OPPENHEIM. — Te verbindet sich in der Hitze direkt mit Sb in der Weise, daß Antimontellurid gemischt mit überschüssigem Te oder Sb entsteht. Diese Gemische schmelzen bei Temp., welche den F. des Sb (620 bzw. 624°) nicht übersteigen, FAY u. ASHLEY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 95; *C.-B.* 1902, I, 708); PÉLABON (*Compt. rend.* 142, (1906) 207; *C.-B.* 1906, I, 638), und liefern dabei homogene Fll., welche im Gegensatz zum Antimonsulfidgemisch (vgl. S. 698) sich nicht in zwei Schichten trennen. Die Schmelzbarkeitslinie der Tellurantimonmischungen zeigt zwei Minima und ein Maximum, PÉLABON. Das Maximum der Erstarrungstemperatur ist der F. der Verb. Sb_2Te_3 (629°), FAY u. ASHLEY, PÉLABON; das eine Minimum steht in Beziehung zum Gemisch Sb_5Te_3 , das andere bildet den der Verb. SbTe_{10} entsprechenden eutektischen Punkt, PÉLABON; nach FAY u. ASHLEY enthält die eutektische Mischung (F. 421°) 87 % Te (ber. für SbTe_{10} 85.97 %) und ist isomorph mit Sb.

Tellurantimonate. — Werden weder beim Zusammenschmelzen von Sb mit Te, Na_2CO_3 und Kohle, noch beim Erhitzen von Sb mit Te und Na_2TeO_3 erhalten. OPPENHEIM.

Wilhelm Prandtl.

WISMUT.

Aeltere Literatur.

- BOETIUS.** *Gall.* 40. 1512 298. — **FERNER:** *Scher.* 7. 1514. 70.
LAGERHJELM. *Scher.* 17. 1817. 416.
JACQUELAIN. *Ann. Chim. Phys.* [2] 66. 1837. 113. auch *J. prakt. Chem.* 14. 1838. 1.
A. STRUMAYER. *Pogg.* 26. 1842. 549.
BRAND. *Scher.* 60. 1853. 155.
ASPER. *Pogg.* 64. 1845. 251.
HUNTZ. *Pogg.* 63. 1844. 55 u. 550.
DEMAR. *Ann. Chim. Phys.* [3] 55. 1859. 176.
MAISONNEUVE. *Arch. phys. nat.* 1853. 10; *Ann. Chim. Phys.* [6] 1. 1884. 294.
J. LÖW. *J. prakt. Chem.* 67. 1856. 295 u. 463; *Z. anal. Chem.* 1853. 498.
SCHNEIDER. *Ann.* 121. 1862. 204.
H. SCHNEIDER. *Ann.* 119. 1861. 351.
KECK. *J. prakt. Chem.* 96. 1865. 115.
K. WILCK. *Pogg.* 107. 1859. 506.
HOFMANN. *Ann.* 223. 1854. 110.
LEINT. *Ann.* 160. 1871. 29.
LECHINSKI. *Ann.* 140. 1866. 277.
LIBAVIUS. *Pogg.* 111. 1860. 240.
DEHERAIN. *Bull. soc. chim.* 4. 1862. 22.

Uebersicht: A. Geschichte, S. 934. — B. Vorkommen, S. 935. — C. Darstellung von Rohwismut, S. 936. — D. Reinigung des Rohwismuts, S. 937. — E. Physikalische Eigenschaften. a) Kristallisiertes, rhomboedrisches Wismut, S. 939. — b) Amorphes Wismut, S. 942. — c) Kolloidales Wismut, S. 942. — d) Pyrophorisches Wismut, S. 943. — F. Chemisches Verhalten, S. 943. — G. Atom- und Molekulargewicht, S. 947. — H. Allgemeines über die Verbindungsformen des Wismuts, S. 948. — J. Analytisches, S. 949. — K. Verwendung, S. 950.

Bismutum, Marcasita, Bismut.

A. Geschichte. Das Wismut wird zuerst von BASILIUS VALENTINUS (14. Jahrh.) in seinem letzten Testamente als metallischer Körper erwähnt. Ob es schon früher bekannt war und ob insbesondere das, was von ARNOLD VON VILLANOVA und von ROGER BACO als Marcasit bezeichnet wird, Wismut war, ist sehr fraglich, da der Name Marcasit sehr verschiedenen Mineralien beigelegt wurde. PARACELSUS (1526) rechnet den „Wismat“ zu den Halbmetallen, AGRICOLA (1529), der es bisemutum oder plumbum cinereum nannte, zu den wahren Metallen. Später wurde es indes wieder mit anderen Metallen verwechselt, so von LIBAVIUS (1600) mit dem Antimon, von LEMERY (1675) mit dem Zink. H. KOPP. Die Kenntniss der chemischen Natur des Wismuts verdankt man hauptsächlich POTT (1739), GROCKHOFF (1753), BERGMANN, BERZELIUS, LAGERHJELM, J. DAVY, JACQUELAIN, R. SCHNEIDER u. P. MEIR. — Das Wismutoxyd scheint bereits zu den Zeiten von AGRICOLA als Farbe Verwendung gefunden zu haben. Daß die Lösung des Wismuts in Salpetersäure durch Zusatz von Wasser gefällt wird, beobachtete zuerst LIBAVIUS. Das Wismuttrichlorid erhielt BOYLE (1668) beim Erhitzen von Wismut mit Quecksilberchlorid. H. KOPP. Die Existenz der Wismutsture wurde durch BUCHOLZ u. BRANDES (*Schw.* 22. (1818) 33) dargetan. Die Wismutoxydulverbindungen untersuchte besonders R. SCHNEIDER (1853). Organische Wismutverbindungen wurden zuerst von LÖWIG u. SCHWEIZER (1850) dargestellt. — Ueber die Ableitung des Namens „Wismut“ s. F. WIBEL (*Jahrb. Hamburg. wissenschaftl. Anstalt* 1891; *C.-B.* 1892, I, 52).

Oxyd mit KOH, JACQUELAIN, NORDENSKIÖLD (*Pogg.* 114, (1861) 622), und beim Kochen von Wismuthhydroxyd mit KOH oder NaOH, STROMEYER (*Pogg.* 26, (1832) 533), FRÉMY, erhält man das Bi₂O₃ in Kristallen. Auch der durch KCN (2.5 bis 3 T.) in einer Lsg. von Bi(NO₃)₃ (1 T.) in möglichst wenig HNO₃ hervorgebrachte, braunrote Nd. wird durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen in der Reaktionsflüssigkeit und durch nachfolgende wiederholte Behandlung mit sd. Kalilauge kristallinisch. P. MUIR u. A. HUTCHINSON (*J. Chem. Soc.* 55, 143; *J. B.* 1889, 522).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Der Wismutocker kommt nicht kristallisiert vor; er tritt derb, eingesprengt, als Ueberzug und in Pseudomorphosen nach Bismutit und Nadelierz auf; der Bruch ist uneben, erdig; sehr weich und zerreiblich; spez. Gew. 9.22. CARNOT; grau bis gelb, auch grün, undurchsichtig. — Die durch Schmelzen des pulverförmigen Oxydes mit KOH sich bildenden Kristalle stellen gelbe durchscheinende Prismen des rhombischen Systems dar. $a:b:c=0.817:1:1.064$. Kombination des vorherrschenden Prismas {110}, mit {011} am Ende, selten mit {332}, {034}, {031}. $(110):(1\bar{1}0)=78^{\circ}28'$; $(011):(0\bar{1}1)=93^{\circ}34'$. NORDENSKIÖLD. Umwandlungspunkte: GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 222); GROTH (*Chem. Kryst.* I, 100, 109). — Das dunkelgraue, kristallinische Pulver, welches man durch Kochen des durch KCN in einer Lsg. von Bi(NO₃)₃ erzeugten Nd. mit KOH erhält, besteht aus regulären Tetraedern. Die Farbe ist einer geringen Verunreinigung mit einer Kohlenstoff-Stickstoffverb. zuzuschreiben; beim Erhitzen wird dieses Oxyd unter Beibehaltung seiner Form gelb, ebenso beim Erhitzen mit Kalilauge. Kocht man es sehr lange mit starker KOH, so gehen die Tetraeder in (vermutlich rhombische), stark mit SiO₂ verunreinigte Nadeln über. MUIR u. HUTCHINSON.

Nach 1) und 2) blaß citronengelbes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend orangegelb und rotbraun wird. Ist (ganz rein) unempfindlich gegen Licht. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 23, (1881) 86). Zwei Proben desselben Oxydes, dargestellt aus durch Destillation von Ag befreitem BiCl₃, von denen die eine 14 Tage lang im Dunkeln, die andere ebenso lang im Licht am Fenster aufbewahrt worden war, ließen keinen Unterschied in der Farbe erkennen; bei der dem Lichte ausgesetzten Probe erschien das Gelb etwas gesättigter als bei der anderen. Die von OTTO (GRAHAM-OTTO, 5. Aufl. von MICHAELIS, II, 621 Anm.) beobachtete Dunkelung des Oxyds im Licht ist wahrscheinlich einem geringen, häufig vorkommenden Gehalte an AgCl des zur Darst. verwendeten basischen Nitrates zuzuschreiben. SCHNEIDER. H. SCHIFF (*Ann.* 119, (1861) 335 Anm.) fand, daß das schön gelbe Bi₂O₃, welches man beim Erhitzen von Bi(OH)₃ erhält, das sich bei der Oxydation von feuchtem BiO gebildet hatte, im Lichte bald mißfarbig wird. — Spez. Gew. von geschmolzenem, durch Erhitzen von basischem Nitrat dargestelltem, ganz reinem Bi₂O₃: 9.044, CLASSEN, von ebenso dargestelltem (geschmolzenem?) 8.968, POL. BOULLAY, 8.868 bei 4°. SCHRÖDER (*J. B.* 1879, 31), 8.08 bis 8.21, CLARKE, 8.173, KARSTEN, von tetraedrischem 8.828 bei 25°, MUIR u. HUTCHINSON. — Schmilzt in starker Rotglühhitze, zwischen 655° und 710°, CARNELLEY u. WALKER (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 86), und erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. FUCHS (*Schw.* 67, (1833) 429). Schmilzt auf dem Gebläse zu einer bernsteingelben Fl.; auf dem Bunsenbrenner bringt man es nicht zum Schmelzen. F. W. SCHMIDT (*Ber.* 27, (1894) 236). Beim Schmelzen im Porzellantiegel mischt sich SiO₂ bei, und die dunkelbraune Fl. erstarrt zu einem gelblichen, durchsichtigen Glase von D. 8.449. LE ROYER u. DUMAS. Nach GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 222; *C.-B.* 1903, II, 1268) kristallisiert das geschmolzene Bi₂O₃ bei $820 \pm 2^{\circ}$ (Modifikation I); bei weiterer Abkühlung auf $680 \pm 2^{\circ}$ erglüht die kristallisierte Masse, indem sie sich in eine andere Modifikation umwandelt (Modifikation II), während die Temperatur auf $704 \pm 4^{\circ}$ steigt. Das in einem Porzellantiegel geschmolzene Bi₂O₃ nimmt SiO₂ auf und erstarrt in langen, hellgelben, nadelförmigen Kristallen (Modifikation III). Diese Modifikation zeigt keine Umwandlungspunkte. Farbe von II) braun, im Stücken braun, im Pulver braun; die

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ versetzte Lsg. dient zur Abscheidung des Bi auf elektrolytischem Wege. BRAND, RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 197); CLASSEN (*Anal. durch Elektrolyse*, 3. Aufl., S. 82); THOMÄLEN (*Chem. Ztg.* 18, 1353; *C.-B.* 1894, II, 667). — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zersetzt beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Bi_2S_3 , VORTMANN (*Monatsh.* 1886, 421); die Fällung aus neutraler Lsg. ist quantitativ, nach: $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$. FAKTOR (*Pharm. Post* 33, 301; *C.-B.* 1900, II, 67). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein l. Doppelsalz; fügt man KCl und A. hinzu, so fällt das Kaliumsalz als gelber Nd. aus. CARNOT (*Compt. rend.* 83, (1876) 338, 390; *J. B.* 1876, 266, 993). — KJ erzeugt einen Nd. von braunem Wismutjodid, ll. im Ueberschuß; aus verd. Lsgg. wird gelbes Oxyjodid gefällt. In schwach schwefelsaurer Lsg. entsteht durch KJ noch Gelbfärbung bei einer Verdünnung von 1:1 000 000. STONE (*J. Soc. Chem. Ind.* 6, 416; *C.-B.* 1887, 1002). — Alkal. Stannosalz-lsgg. reduzieren zu schwarzem BiO (s. S. 951) bzw. zu Bi. Eine chlorwasserstoffsaurer Lsg. von BiCl_3 gibt mit SnCl_2 einen zeisiggrünen Nd. A. VOGEL. — K_2CrO_4 fällt citronengelbes Wismutchromat, l. in verd. HNO_3 , unl. in KOH oder NaOH. — Kaliumchlorid-Thalliumchlorid (und ebenso das entsprechende Bromid und Jodid) ruft einen weißen Nd. von Wismutchlorid-Thalliumchlorid hervor. J. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 1, 27; 2, 218; *Z. anal. Chem.* 4, (1865) 437). — KCN gibt einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd. von $\text{Bi}(\text{OH})_3$. FRESSENIUS u. HAIDLEN (*Ann.* 43, (1842) 135); HILGER u. VAN SCHERPENBERG, HOFFMANN (*Ann.* 223, (1884) 131). Kocht man den Nd. in der Fällungsflüssigkeit oder behandelt man $\text{Bi}(\text{OH})_3$ mit KCN-Lsg., so entstehen, während sich die Fl. gelb, braun und schließlich dunkelrot färbt und Ameisensäure gebildet wird, dunkelbraune Körper, welche höchstwahrscheinlich Gemenge von BiO mit Bi_2O_3 und färbenden Stickstoffkohlenstoffverbindungen, v. D. PFORDTEN (*Ber.* 18, (1885) 1875). sind. HILGER u. VAN SCHERPENBERG. Ist KCNS in dem KCN vorhanden, so erhält man BiS . HOFFMANN. Daß bei dieser Rk. höhere Oxyde des Bi entstehen, wie BÖDEKER u. DEICHMANN (*Ann.* 123, (1862) 61) annehmen, oder diese in Verb. mit Wismutcyaniden, P. MUIR (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 25), ist wenig wahrscheinlich. Auf BiOCl , basisches Wismutnitrat und -sulfat wirkt KCN auch in der Wärme nicht ein. Eine Lsg. von BiCl_3 in abs. A. wird durch eine ebensolche von KCN nicht gefällt. HILGER u. VAN SCHERPENBERG. — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ gibt einen weißen, in HCl unl. Nd. von der Zus. $\text{KBiFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bzw. $4\text{H}_2\text{O}$, ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 24, 355; *J. B.* 1875, 235); WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 448); in saurer Lsg. entsteht $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, WYROUBOFF. Nach MUIR (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 651; 32, (1877) 40) wird der zuerst weiße Nd. rasch gelblich und dann apfelgrün und ist dann $\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_5$. — $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gibt einen blaßgelben, in HCl l. Nd., H. ROSE, von $\text{Bi}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_5$. MUIR. — $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ fällt einen weißen kristallinischen Nd. von $\text{BiCo}(\text{CN})_6$, der beim Trocknen blau und dunkler wird. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 274; *C.-B.* 1900, II, 88); s. auch TH. FISCHER u. A. CUNTZE (*Chem. Ztg.* 26, (1902) 872; *C.-B.* 1902, II, 983).

5) Gegen organische Verbindungen. — Natriumacetat im Ueberschuß erzeugt einen reichlichen, weißen Nd., der in Essigsäure l. ist. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 658). Beim Kochen einer möglichst neutralen Lsg. mit Natriumacetat wird das Bi als basisches Acetat gefällt. H. HERZOG (*Chem. N.* 58, 129; *J. B.* 1888, 2555). — Durch Oxalsäure wird nach einiger Zeit Oxalat, H. ROSE, durch Weinsäure Tartrat gefällt, R. SCHNEIDER (*Pogg.* 88, (1853) 54). Die Form des Oxalates u. Mk. s. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, 1891) 162). Der durch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ hervorgebrachte Nd. ist in dessen Ueberschuß l.; die Lsg. dient zur elektrolytischen Abscheidung des Bi. CLASSEN. Dimethylamin gibt einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd. C. VINCENT

als 2 Mol. H_2O auf; unter W. zersetzt es sich allmählich unter B. von Wismuthhydroxyd. MUIR. — Spez. Gew. von Bi_2O_4 : 5.60 bei 20° , annähernd. von $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 5.80 bei 20° , annähernd, MUIR, 5.57 WERNICKE. — Gibt beim Erhitzen im Luft- oder Sauerstoffstrom über 300°O ab unter Uebergang in gelbes Bi_2O_3 . Wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 265° zu BiO , beim Erhitzen im CO-Strome auf 245 bis 250° zu Bi_2O_3 reduziert. MUIR. — Zersetzt H_2O_2 anfangs ziemlich lebhaft, verliert aber allmählich diese Eigenschaft; das zurückbleibende Oxyd bläut angesäuerten Kaliumjodidstärkekleister. SCHÖNBEIN. — Wird von verd. HNO_3 nicht angegriffen. MUIR; eine solche vom spez. Gew. 1.2 löst das Oxyd größtenteils, der dunkelbraune Rückstand besteht im wesentlichen noch aus Bi_2O_4 . L. SCHNEIDER. Das orangegelbe Hydrat wird auch von konz. HNO_3 nur schwer angegriffen. SCHRADER. Mit starken Sauerstoffsäuren erhitzt, löst sich $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu Bismutisalzen unter Entw. von O. Kalte verd. H_2SO_4 zersetzt nicht, k. verd. HNO_3 nur sehr langsam; dagegen wirken die konz. Säuren auch in der Kälte lebhaft ein. Bei der Zers. durch konz. H_2SO_4 bildet sich, auch wenn sie unter 0° vorgenommen wird, keine Spur von H_2O_2 . HAUSER u. VANINO. — Ist unlösl. in konz. KOH. MUIR. — Oxydiert Mangano-salz bei Ggw. von HNO_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu HMnO_4 . BARFOED (S. 239), L. SCHNEIDER. Von wss. SO_2 wird es erst nach mehrtägigem Stehen unter B. von $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ reduziert, auch beim Kochen verläuft dieser Vorgang sehr träge. Von konz. HCl wird es auch bei -15° unter Entw. von Cl zersetzt, ohne daß ein Chlorid des vierwertigen Bi entstünde. HAUSER u. VANINO.

$\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat den Charakter einer schwachen Säure; beim Erhitzen mit KOH färbt es sich braun unter Aufnahme von K, das durch Waschen nicht mehr vollständig zu entfernen ist. Es lassen sich so wohldefinierte Alkalisalze und aus diesen Schwermetallsalze herstellen. Aus diesen Salzen kann durch verd. HNO_3 wieder das freie Hydrat abgeschieden werden. Wss. NH_3 wirkt nicht auf Bi_2O_4 ein. HAUSER u. VANINO.

		Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ. Nach 3) bei 100° getrocknet. ¹⁾	SCHRADER. Nach 3) bei 120° getrocknet.	MUIR. Nach 1) bei 18° bis 200° getrocknet.
2Bi	416.0	86.67	86.25 86.77	86.5 86.7	86.81
4O	64.0	13.83	13.75 13.23	13.6 13.3	13.19
Bi_2O_4	480.0	100.00	100.00 100.00	100.1 100.0	100.00

¹⁾ Enthält noch ca. 1% Wasser, nach dessen Abzug die angegebenen Zahlen berechnet sind. HEINTZ. — Berechnet für Bi_2O_4 : 96.7% Bi_2O_3 , 8.3% O; gefunden: 96.5% Bi_2O_3 , 3.36% O, 0.14% H_2O (dargestellt nach 1); 95.9 und 96.48% Bi_2O_3 , 3.37 und 3.25% O (dargestellt nach 5). DEICHLER.

		Berechnet von WEINLAND.	SCHRADER. Nach 3) über Schwefel- säure getrocknet.	MUIR. Nach 1) über H_2SO_4 ge- trocknet.	WER- NICKE.	DEICHLER. Nach 1.
Bi	208.0	80.62	82.0 81.33	80.75 81.16	Bi_2O_3	89.9 89.27
2O	32.0	12.40	11.9 12.60		O	3.1 3.21
H_2O	18.0075	6.98	6.1 6.27	6.5	H_2O	6.9 7.06
$\text{BiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	258.0	100.00	100.0 100.20		$\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.9 99.56

Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 96.38% Bi_2O_3 , 3.62% H_2O ; gefunden bei einer bei 110° getrockneten Probe: 4.5% H_2O , bei einem über Schwefelsäure getrockneten Oxyd (s. oben, 96.68% Bi_2O_3 , 4.26% H_2O . MUIR. Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 98.16% Bi_2O_3 , 1.84% H_2O ; gefunden: 97.9% Bi_2O_3 , 2.1% H_2O . L. SCHNEIDER.

b) Bi_2O_5 . — Dunkelrotes Pulver. Spez. Gew. 5.10 bei 20° annähernd. MUIR. — Geht beim Erhitzen im Luft- oder Sauerstoffstrom auf 250° in Bi_2O_4 (die Abgabe von O beginnt bei 150°), auf 305° in gelbes Bi_2O_3 über. H reduziert bei 215° zu Bi_2O_4 , bei 255° zu Bi_2O_3 ;

(1876) 151; 51, (1887) 77) löst sich in h., höchst konz. (beim Erkalten erstarrender) Kalilauge auf 1 T. KOH nur $\frac{1}{100}$ T. Wismutsäure. Die aus diesen Lsgg. nach dem Verdünnen beim Stehen an der Luft sich ausscheidenden oder durch Neutralisation zu erhaltenden rötlich- oder gelblichweißen Körper sind im wesentlichen Bi_2O_3 bzw. Bi_2O_5 . Auch aus der bei der Einw. von Cl auf in KOH, D. 1.539, verteiltes Bi_2O_3 neben dem roten höheren Oxyd erhaltenen Fl. fällt bei annähernder Neutralisation mit HCl ein weißer, vorwiegend aus $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bestehender Körper aus. Schmilzt man die Säure mit KOH, so bleibt bei der Behandlung der entstehenden gelben Schmelze mit h. W. Bi_2O_3 zurück. MUIR. — Nach APPER ist die Wismutsäure in KOH etwas l.; beim Ansäuern der Lsg. scheidet sich ein rötlichweißer Körper ab, dessen roter Bestandteil ein Kaliumbismutat der Formel $\text{KBiO}_3 \cdot \text{HBiO}_3$ darstellt. — Ueber die B. von Wismutkaliumbismutaten vgl. ANDER, HOFFMANN (s. S. 962) und JACQUELAIN (a. a. O. u. 5. Aufl.), sowie die Kritik MUIR's (J. Chem. Soc. 83, (1878) 197) über die Angaben des letzteren. — Das Natriumbismutat ist ziemlich unbeständig; beim Behandeln mit h. W. und mit verd. Säuren verwandelt es sich in ein Gemenge von niedrigeren Oxyden des Wismuts. MORATH u. LORCH, DEICHLER. Nach HOFFMANN läßt sich den Kaliumsalzen das Alkali mit CO_2 -haltigem W. ohne Zers. der Wismutsäure fast ganz entziehen; verd. HNO_3 wirkt auch auf die Wismutsäure reduzierend. (Vgl. die Darst.) — Nach GUTBIER u. BÜNZ (Z. anorg. Chem. 48, (1906) 294; 52, (1907) 124) ist weder DEICHLER's Kaliumbismutat noch LORCH's Natriummetabismutat ein einheitlicher Körper. Wenn man nach LORCH's Methode (s. bei „Wismut und Natrium“) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bei Ggw. von NaOH oxydiert, erhält man überhaupt keine Prodd., welche sich von der sog. Wismutsäure ableiten. — Weiteres s. bei „Wismut und Kalium bzw. Natrium“.

Wismut und Stickstoff.

Uebersicht: A. Wismutnitrid, BiN , S. 968. — B. Basisches Wismutnitrit, $\text{BiO} \cdot \text{NO}_2$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, S. 969. — C. Wismutnitrate. I. Literatur, S. 969. — II. Geschichtliches und Allgemeines, S. 969. — III. Basische Nitrats (Spezialübersicht im Text), S. 969. — IV. Normales Wismutnitrat. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. a) Mit $5\text{H}_2\text{O}$, S. 973. — b) Mit $2\text{H}_2\text{O}$, S. 974. — c) Mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, S. 974. — d) Verbindungen des $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, S. 974. — V. Wismutpernitrat, S. 974.

A. Wismutnitrid. BiN . — Bringt man BiJ_3 mit fl. NH_3 in Berührung, so geht es schnell in Lsg., wobei ein rotbrauner Rückstand bleibt, vermutlich ein basisches Salz, dessen Menge durch Zusatz von Kaliumamid zur Lsg. vermehrt wird. — Läßt man BiJ_3 -Lsg. in eine Lsg. von KNH_2 einfließen, so bildet sich ein dunkler brauner Nd. und gleichzeitig scheidet sich mehr oder weniger metallisches Bi als Spiegel auf den Wänden des Einschlußrohres ab: $\text{BiJ}_3 + 3\text{KNH}_2 = \text{BiN} + 3\text{KJ} + 2\text{NH}_3$. Der Nd. setzt sich gut ab und kann leicht ausgewaschen werden. Beim Trocknen geht seine Farbe in sehr dunkles Braun, fast in Schwarz über und allmählich scheint Zers. stattzufinden, wie daraus hervorgeht, daß beim Behandeln des trockenen Nd. mit verd. HCl zur Vorbereitung für die Analyse immer metallisches Bi zurückbleibt. Beim Erhitzen explodiert die trockene Substanz, und ebenso bei der Berührung mit W. und verd. Säuren. Für die Analyse wurde die Substanz durch langsame Einw. von Wasserdampf zersetzt und dann in HCl oder HNO_3 gelöst. — Auch BiBr_3 löst sich leicht in fl. NH_3 unter Abscheidung einer voluminösen weißen M. eines basischen Salzes, das sich im Ueberschuß von NH_4Br löst. Diese Lsg. gibt auf Zusatz einer Lsg. von KNH_2 gleichfalls braunes Wismutnitrid. E. C. FRANKLIN (Z. anorg. Chem. 46, (1905) 30).

	Berechnet für BiN .	FRANKLIN. ¹⁾ Gefunden.	
Bi	93.7	93.7	93.6
N	6.3	6.2	6.3

¹⁾ Der gefundene Prozentgehalt wurde nach Abzug des beigemengten met. Bi auf den in HCl lösl. Teil umgerechnet. FRANKLIN.

teilten Oxyd. Erhitzt man das Bzl. nicht, so entstehen schwefelarme Körper. — Grauschwarzes Pulver. Ist luftbeständig und kann ohne Veränderung auf 120° erhitzt werden. Wird bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von SO₂ in Bi₂O₃ verwandelt. Löst sich in HCl unter Entw. von H₂O und Abscheidung von Schwefel. HILGER u. VAN SCHERPENBERG.

		Berechnet von		
		WEINLAND.	HILGER u. VAN SCHERPENBERG.	
2Bi	416.0	83.86	84.3	83.8
3O	48.0	9.68		
S	32.063	6.46	6.2	6.9
Bi ₂ O ₃ S	496.1	100.0		

B. *Wismutthiosulfat*. — Ist nur in Form von Doppelsalzen der allgemeinen Zu-
^IMe₂Bi(S₂O₃)₂·xH₂O (Me = K, Rb, Cs, Na) bzw. ^{II}Me₂[Bi(S₂O₃)₂]₂ (Me = Ba) bekannt. CARP
 (Compt. rend. 83, (1876) 838); O. HAUSER (Z. anorg. Chem. 35, (1903) 1). S. unter „Wismut
 und Kalium bzw. Rubidium“ usw. — Ueber ein Ammoniumwismutpolysulfidthiosulfat
 s. S. 984.

C. *Wismutsulfite*. — Man kennt nur basische Salze, welche wahrschein-
 lich als Gemenge von Bismutylsulfite, (BiO)₂SO₃, mit saurem Bismutylsulfite
 (BiO)HSO₃, oder auch Bismutoylsulfite, (BiOH)SO₃ (s. oben S. 957), aufzu-
 fassen sind. Das reine Bismutylsulfite konnte nicht erhalten werden
 SEUBERT u. ELTEN (Z. anorg. Chem. 4, (1893) 72).

Ein nicht näher untersuchtes Sulfite erhielt MUSPRATT (Ann. 50, (1844) 286
 beim Einleiten von SO₂ in eine Lsg. von Bi(NO₃)₃. — Sämtliche Sulfite verlieren
 beim Erhitzen SO₂ unter teilweisem Uebergang in Sulfat. RÖHRIG, SEUBERT
 u. ELTEN.

a) 9(BiO)₂SO₃, (BiOH)SO₃, 2H₂O. — Man gießt eine sd. h. Lsg. von
 1 Mol. Bi(NO₃)₃ in der gerade hinreichenden Menge HNO₃ in eine eben-
 falls h. Lsg. von 4 Mol. Na₂SO₃. Der unter reichlicher Entw. von SO₂
 entstehende Nd. wird mit h. W. bis zum Verschwinden der HNO₃ aus-
 gewaschen und über H₂SO₄ getrocknet. — Schweres, weißes Pulver.
 SEUBERT u. ELTEN.

			SEUBERT u. ELTEN.	
19Bi	3959.6	77.67	77.10	77.48
10SO ₃	798.6	15.66	15.97	15.76
21O	335.16	6.57		
5H	5.00	0.10		
9(BiO) ₂ SO ₃ , (BiOH)SO ₃ , 2H ₂ O	5098.36	100.00		

b) 4(BiO)₂SO₃, (BiOH)SO₃, 5H₂O. — Man fügt eine Lsg. von 1 Mol.
 Bi(NO₃)₃ zu einer solchen von 8 Mol. Na₂SO₃ bei gewöhnlicher Tempe-
 ratur. Unter diesen Umständen wird nur sehr wenig SO₂ frei. — Weißes
 Pulver. SEUBERT u. ELTEN.

			SEUBERT u. ELTEN.	
9Bi	1875.6	74.74	74.85	74.71
5SO ₃	399.30	15.91	15.80	15.81
14O	223.44	8.91		
11H	11.00	0.44		
4(BiO) ₂ SO ₃ , (BiOH)SO ₃ , 5H ₂ O	2509.34	100.00		

c) 2(BiO)₂SO₃, 3(BiOH)SO₃, 2H₂O. — Man saugt von dem beim Ein-
 gießen einer Lsg. von 1 Mol. Bi(NO₃)₃ in eine solche von 4 Mol. Na₂SO₃
 bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Entw. von SO₂ entstehenden
 schweren Nd. die Mutterlauge sofort ab und wäscht das Sulfite mit k. W. —
 Weißes Pulver. SEUBERT u. ELTEN.

von SO₂ bis zur Verflüchtigung, so sublimiert der größte Teil davon unverändert, während wenig Bi₂O₃Cl₂ zurückbleibt. Beim Erhitzen mit S₂Cl₂ im Rohr findet keine Rk. statt, ebensowenig beim Erhitzen mit CrO₂Cl₂. MUIR (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 193; 39, (1881) 36). Konz. H₂SO₄ verwandelt beim Erhitzen in Sulfat. A. VOGEL (5. Aufl.). — Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur NO₂ ohne Zers. auf (s. unten, S. 994); wird davon in der Wärme in BiOCl verwandelt. V. THOMAS. — Wird durch Glühen mit HgO in Bi₂O₃ übergeführt. VOLHARD (*Ann.* 198, (1879) 331), E. SMITH u. P. HEYL (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 87). — Das Verhalten gegen aromatische Kohlenwasserstoffe s. W. SMITH (*Ber.* 12, (1879) 1421). — Ist lichtempfindlich. Papier, welches damit getränkt ist, bräunt sich im Lichte ebenso sehr, wie Silberpapier, wird aber im Dunkeln wieder farblos; als Entwickler kann AuCl₃ dienen. E. LIESEGANG (*Photogr. Arch.* 34, 177; *C.-B.* 1893, II, 305). — Ueber die Verwendung von BiCl₃ als Lösungsmittel bei Mol.-Gew.-Bestst.: RÜGHEIMER u. RUDOLFI (*Ber.* 36, (1903) 3030; *Ann.* 339, (1905) 349; *C.-B.* 1903, II, 927; 1905, II, 3).

		Berechnet von WEINLAND.	DAVY.	HEINTZ.	
Bi	208.0	66.17	66.4	66.13	66.83
3Cl	106.36	33.83	33.6	33.47	33.28
BiCl ₃	314.4	100.00	100.0	99.60	100.11

DUMAS ermittelte den Chlorgehalt des Chlorids zur Bestimmung des Atomgewichtes von Wismut. S. oben S. 947.

d) Verbindungen. α) Mit Chlorwasserstoff. Siehe bei C). β) Mit Ammoniak, Stickstoffdioxyd und Nitrosylchlorid. — S. unten „Wismut, Chlor und Stickstoff“.

γ) Mit den Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums. — Es existieren kristallinische Doppelsalze, in welchen negatives und positives Chlorid in den molekularen Verhältnissen 1:1, 2:3, 1:2, 10:23 bzw. 3:7 und 1:3 stehen. Sie sind farblos. Einige lassen sich aus HCl umkristallisieren. W. zersetzt sie sämtlich.

δ) Mit organischen Verbindungen. — S. unter „Wismut und Kohlenstoff“ ferner: VANINO u. HAUSER (*Ber.* 33, (1900) 2271; 34, (1901) 416; 35, (1902) 663; 36, (1903) 3682; *C.-B.* 1900, II, 851; 1901, I, 701; 1902, I, 726; 1903, II, 1382), VANINO u. HART (*Arch. Pharm.* 244, (1906) 216; *C.-B.* 1906, II, 98), MONTMARTINI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 493; 32, (1902) II, 178; *C.-B.* 1901, I, 110; 1902, II, 1324), H. SCHIFF (*Ber.* 34, (1901) 804; *C.-B.* 1901, I, 1054).

C. 2BiCl₃,HCl,3H₂O. — Eine bei 20° mit BiCl₃ und HCl gesättigte wässrige Lsg. gibt beim Abkühlen auf 0° schöne, auch bei gewöhnlicher Temperatur beständige Kristalle der obigen Zus. ENGEL (*Compt. rend.* 106, (1888) 1796; *J. B.* 1888, 640). In der 5. Aufl. d. Handb. II, 837 findet sich die Angabe, daß beim Abdampfen einer chlorwasserstoffsäuren Lsg. von BiCl₃ prismatische Kristalle erhalten werden. — DIRRE (*Compt. rend.* 91, (1880) 988) führt ein Chlorhydrat BiCl₃,3HCl an, weitere Angaben an.

		Berechnet von WEINLAND.	ENGEL.
2Bi	416.0	57.85	57.95 Mittel
7Cl	248.17	34.50	34.20 „
H	1.0075	0.14	„
3H ₂ O	54.023	7.51	8.05 „
2BiCl ₃ ,HCl,3H ₂ O	719.2	100.00	99.90

D. Höhere Wismutchloride? — Versuche, ein höheres Chlorid durch Erhitzen von geschmolzenem BiCl₃ oder durch Erhitzen eines Gemenges von BiOCl mit H₂ oder Cl₂-Strom darzustellen, waren erfolglos: auch Br verbindet sich nicht mit geschmolzenem BiCl₃. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 146; 32, (1877) 138). S. auch H. SCHIFF u. LANGE (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 1907, 31; *C.-B.* 1907, I, 938). — Ueber organische Halogenverbindungen des stufwertigen Bi s. unter „Wismut und Kohlenstoff“.

II. Wismut, Chlor und Sauerstoff. A. Wismutsterochloride. a) Bi₂O₃. α) Bildung und Darstellung. — 1. Bei der Zers. von BiCl₃ mit k oder :

W., bei Zusatz von W. zu einer nicht zu stark chlorwasserstoffsäuren Lsg. von BiCl_3 , sowie bei der Fällung einer Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, deren Säure man möglichst abgestumpft hat, mit einem Alkalimetallchlorid. BUCHOLZ, PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 456; *Br. Arch.* 39, 41), HEINTZ (*Pogg.* 63, (1844) 72), ARPPE (*Pogg.* 64, (1845) 246), H. ROSE (*Pogg.* 110, (1860) 425), E. RUGE (*J. prakt. Chem.* 96, (1865) 133). Fällt man das Oxychlorid bei Ggw. von H_2SO_4 oder H_3PO_4 , so enthält es Wismutsulfat bzw. -phosphat in geringer Menge. ROSE. Man löst 3 g Bi_2O_3 in 300 ccm HCl , D. 1.05, erhitzt zum Sieden, setzt 2.5 l sd. W. hinzu und erhitzt die filtrierte Fl., bis sich der Nd. wieder ganz gelöst hat. Beim Erkalten der Lsg. scheidet sich BiOCl kristallinisch ab. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] 23, (1900) 156; *C.-B.* 1900, I, 755). — 2. Bleibt beim Erhitzen von BiCl_3 in einem Strom von Wasserdampf bis zum Schmelzen zurück; man befreit es durch stärkeres Erhitzen von unverändertem BiCl_3 . JACQUELAIN. — 3. Bildet sich in geringer Menge bei der Sublimation des BiCl_3 bei Luftzutritt. JACQUELAIN, V. THOMAS (*Compt. rend.* 122, (1896) 611), in lufthaltigem Wasserstoff, HEINTZ. Vgl. hierüber die Angaben von MUIR weiter unten. — 4. Bei der Einw. von verd. HCl auf Bi_2O_3 nach: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$. MUIR (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 36). — 5. Bildet sich beim Erhitzen von $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ mit NaCl und bleibt beim Behandeln der erkalteten M. mit W. in glimmerähnlichen Blättchen zurück. M. LEBAGUE (*J. Pharm.* [3] 39, (1860) 108). Die Bildungswärme für $(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O})$ ist 88410 Kal., für $(\text{BiCl}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{aq})$ 7830 Kal. und für $(\text{Bi}(\text{OH})_3, \text{HCl}, \text{aq})$ 14180 Kal. THOMSON (*Thermochem. Unters.* 4, 338).

β) Eigenschaften. — Nach 1) schneeweißes, amorphes Pulver. HAUSHOFER (*Mikroskop. Reaktionen* 1885, S. 139). — Enthält lufttrocken, bei 100° oder 125° getrocknet eine $\frac{1}{6}$ Mol. entsprechende Menge Wasser, RUGE; für das bei 100° getrocknete Salz hatte HEINTZ dies bereits nachgewiesen. ARPPE fand das bei 125° getrocknete BiOCl wasserfrei. Verliert dieses W. erst beim Erhitzen etwas über 300°, zuweilen unter einer Glimmerscheinung; dabei färbt es sich vorübergehend gelb. RUGE. Nach W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 346; *C.-B.* 1903, II, 867) ist das nach 1) dargestellte, im Vakuumexsikkator getrocknete BiOCl wasserfrei; beim Erhitzen wird es allmählich gelb, zum Teil braun, und diese Farbe geht nicht völlig zurück. Wahrscheinlich läuft ein physikalischer Vorgang (Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet), neben einem chemischen (dauernde Braunfärbung). Färbt sich auch am Lichte dunkler. HERZ. — Nach DE SCHULTEN (s. oben unter 1)) und nach 2) und 3) dargestellt, weißes kristallinisches Pulver. Quadratische, farblose, durchsichtige Kristalle; D.¹⁵ 7.717. Molekularvolum 33.7, DE SCHULTEN. Ist frei von Wasser. JACQUELAIN, HEINTZ. Schmilzt in der Glühhitze ohne Zers., GROUVELLE, JACQUELAIN. Bei anhaltendem starkem Erhitzen findet eine unbedeutende Verflüchtigung von BiCl_3 statt; gefunden in einer eine Stunde lang der Glühhitze ausgesetzten, geschmolzenen Probe: 81.01% Bi und 11.82% Cl, in einer während dreier Stunden in einem Strom von CO_2 geglühten Probe: 12.67% Cl. RUGE. Nach ARPPE entsteht beim Glühen ein wesentlich chlorärmeres Oxychlorid; er fand 86.37% Bi und 6.00% Cl, was keiner einfachen Formel entspricht. Sublimiert ein wenig und erleidet Strukturveränderung. HERZ. Erstarrt nach dem Schmelzen zu einer blaßgelben Masse. RUGE. D.²⁰ des gefällten annähernd 7.2. MUIR (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 37). — Wird beim Erhitzen im H-Strom zu Bi reduziert; gleichzeitig verflüchtigt sich BiCl_3 . H. ROSE. — Ist swl. in Wasser. H. ROSE. Auch durch die Behandlung mit sd. W. wird kein basischeres Oxychlorid erzeugt. RUGE. Wird durch Erhitzen mit H_2SO_4 in $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ verwandelt. Leitet man Cl über das auf dunkle Rotglut erhitzte BiOCl , so wird es vollständig in BiCl_3 übergeführt, während O frei wird. — Löst sich in HCl und HNO_3 .

Wismut und Brom.

Uebersicht: I. Wismutbromide. A. BiBr₃, S. 996. — B. BiBr₅, S. 996. — C. 2HBr. BiBr₃.4H₂O, S. 997. — II. Wismut, Brom und Sauerstoff. A. Wismutoxybromide. a) BiOBr, S. 997. — b) Bi₁₁O₁₃Br₇, S. 998. — c) Bi₅O₁₃Br₈ (?), S. 998. — B. Wismutbromat, S. 998. — III. Wismut, Brom und Stickstoff. A. BiN₃Br (?), S. 998. — B. BiBr₃ mit NH₃. a) BiBr₃.2NH₃, S. 999. — b) 2BiBr₃.5NH₃, S. 999. — c) BiBr₃.3NH₃, S. 999. — C. Ammoniumwismuttribromide. a) NH₄Br.BiBr₃.H₂O, S. 999. — b) 2NH₄Br.BiBr₃.2 $\frac{1}{2}$ H₂O, S. 999. — D. Ammoniumwismutchlorobromide. a) 2NH₄Br.Bi(BrCl)₂.2 $\frac{1}{2}$ H₂O, S. 999. — b) Ammoniumchlorid-Wismuttribromid. a) 2NH₄Cl.BiBr₃.8H₂O, S. 999. — β) 5NH₄Cl.2BiBr₃.H₂O, S. 1000. — γ) 8NH₄Cl.BiBr₃.H₂O, S. 1000. — IV. Wismutsulfobromid. BiSBr, S. 1000.

I. Wismutbromide. A. BiBr₃ (bzw. Bi₂Br₄). *Wismutdibromid*. — Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. BiBr₃ mit 1 At. Bi erhält man eine braune, bei vorsichtigem Erkalten teilweise zu Kristallnadeln erstarrende M., welche höchstwahrscheinlich aus BiBr₃ besteht. Da dieses indessen Bi aufzulösen vermag, läßt es sich nicht rein darstellen; so erhaltenes Bromid zeigte z. B. einen Wismutgehalt von 62.2 und 68.0 %; ber. 56.58 %. Zerfällt beim Erhitzen in BiBr₃ und Bi. Wird von W. und HCl zersetzt, von letzterer unter Abscheidung von schwarzem, metallischem Bi. R. WEBER (*Pogg.* 107, (1859) 600). — Nach MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 145) findet man bei der Darst. des BiBr₃ (durch schwaches Erhitzen von Bi mit Br) zuweilen in der gelben Kristallmasse dunkelgraue Kristalle von BiBr₅, welche aber nur schwierig vom BiBr₃ zu trennen sind. — Da SERULLAS (vgl. u.) das BiBr₃ als stahlgraue M. beschreibt, ist es wahrscheinlich, daß sein Präparat mit BiBr₅ verunreinigt war. R. WEBER — Br ber. 43.24 %; gef. 44.37 %. MUIR.

B. BiBr₅. *Wismuttribromid*. a) *Bildung und Darstellung*. — 1. Bei der Vereinigung der Elemente; Bi verbindet sich mit Br nicht mit derselben Lebhaftigkeit wie Sb (s. S. 759). SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] 38, 323; *Pogg.* 14, (1828) 113). Ist hierbei das Bi im Ueberschuß, so bildet sich zuweilen auch A. WEBER, MUIR. Erhitzt man Bi im Br-Dampf, so erfolgt die Vereinigung unter Funkensprühen. WEBER. Zur Darst. trägt man feingepulvertes Bi langsam in Br ein und läßt mehrere Tage stehen; dann destilliert man ab und reinigt das Bromid durch wiederholte Destillation. V. MEYER u. KRAUSE (*Ann.* 264, (1891) 122). Oder man bringt gepulvertes Bi in eine Mischung gleicher Raumteile Br und Ae., filtriert nach einiger Zeit und läßt im Vakuum verdunsten. NICKLÈS (*Compt. rend.* 48, 837; *J. Pharm.* [3] 41, 146; *J. prakt. Chem.* 79, (1859) 14). — 2. Beim Erhitzen der Oxyde des Bi in Br-Dampf, wobei zugleich Bi₁₁O₁₃Br₇ (s. unten) entsteht. P. MUIR. — 3. Bei starkem Erhitzen von Bi₂S₃ in Br-Dampf. JANNASCH (*Ber.* 24, (1891) 3746; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 194). — Vgl. unter „Wismutsulfobromid“.

b) *Eigenschaften*. — Orangegelbe, strahlig kristallinische, zuweilen traubige Masse, WEBER, V. MEYER, oder, durch sehr langsame Sublimation erhalten, große flache, glänzende, goldgelbe Kristalle, MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 145). — D. 5.604, BÖDEKER, 5.4 annähernd bei 20°, MUIR (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 37). — Schmilzt bei 200°, SERULLAS, 198 bis 202°, MAC IVOR (*Chem. N.* 30, 190; *J. B.* 1874, 281), 210 bis 215°, MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 145) zu einer roten Fl., WEBER. — Sdp. 453°, V. MEYER u. KRAUSE, 454 bis 498°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 281), 278° bei einem Druck von 11 mm, ANSCHÜTZ u. WEYER (*Ann.* 261, (1891) 297). Der Dampf ist tiefrot, sehr ähnlich dem des Schwefels. Das Bromid kann ohne Zersetzung stundenlang im aufsteigenden Glasrohr erhitzt werden. V. MEYER u. KRAUSE. Läßt sich im Wasserstoffstrom destillieren, ohne Veränderung zu erfahren. MUIR (*J. Chem. Soc.* 39,

	Berechnet von		
	DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN.	MUIR.
Bi	68.48	68.43	68.94
Br	26.26	26.24	26.36
O	5.26		
BiOBr	100.00		

b) $\text{Bi}_{11}\text{O}_{18}\text{Br}_7$. — Bildet sich beim Erhitzen von Bi_2O_3 oder Bi_2O_5 im Br-Dampf neben wenig BiBr_3 . — Weißes, amorphes, an der Luft unveränderliches Pulver. Färbt sich beim Erhitzen vorübergehend dunkel. Ist unl. in k. und h. W., l. in HCl und HNO_3 . MUIR (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 26; 39, (1881) 32).

			MUIR.	
Bi	75.06	75.80	75.04	
Br	18.19	17.32	17.84	18.35
O	6.76			

c) $\text{Bi}_8\text{O}_{15}\text{Br}_6$? — 1. Bleibt bei der Sublimation von BiBr_3 bei Luftzutritt zurück. MUIR (*J. Chem. Soc.* 30, (1876) 12). Nach V. THOMAS (s. oben S. 997) bildet sich hierbei BiOBr . — 2. Bildet sich bei der Einw. der beim Erhitzen von Stärke mit HNO_3 entstehenden Dämpfe auf zum Schmelzen erhitztes BiBr_3 . MUIR (*J. Chem. Soc.* 32, (1877) 137). V. THOMAS beobachtete bei der Einw. von NO_2 auf BiBr_3 die Entstehung von BiOBr . — Graugelbes kristallinisches Pulver. Wird beim Glühen im H-Strome zu Metall reduziert. Beim Erhitzen mit Kohle verwandelt es sich in BiBr_3 . Ist l. in W. und wird davon nicht angegriffen. Löst sich in konz. Mineralsäuren, weniger gut in verd. HNO_3 . Beim Erhitzen im NH_3 -Strom bilden sich neben einem graugrünen Sublimat von Wismutbromid-Ammoniak, $2\text{BiBr}_3, 5\text{NH}_3$ (vgl. S. 999), Kügelchen von metallischem Bi. MUIR.

				MUIR.		Nach 2).
				Nach 1).		
Bi	70	70.51	70.50	70.19		70.43
Br	20				20.38	20.20
C	10					20.68

$\text{Bi}_8\text{O}_{15}\text{Br}_6$ 100
B. *Wismutbromat*. — Bei längerer Einw. von HBrO_3 in wss. Lsg. auf $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bilden sich ein unl. basisches und ein l. saures Salz. — Das erstere ist wahrscheinlich Bismutylbromat, $(\text{BiO})\text{BrO}_3$, vermischt mit etwas BiO.OH . Gef. $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{Br}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.64 : 2.1$. — Weißes, amorphes Pulver, welches zwischen 150° und 200° das W. verliert und bei stärkerem Erhitzen sich mit Heftigkeit zersetzt, während gelbes Wismutoxybromid zurückbleibt. — Verdampft man die Lsg., welche das saure Salz enthält, so verflüchtigen sich schließlich Br und O und es bleibt in geringer Menge ein an der Luft zerfließliches Salz zurück. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, (1842) 76).

III. Wismut, Brom und Stickstoff. A. $\text{BiN}_2\text{Br}(\text{?})$ — Bildung s. unten unter B). — Aschgrauer, metallglänzender, kristallinischer Körper. Schmilzt nicht in der Rotglühhitze und verflüchtigt sich auch nicht dabei. Ist nicht hygroskopisch und wird von W. nicht zersetzt. Gibt beim Kochen mit NaOH , welche nicht einzuwirken scheint, kein NH_3 , wohl aber beim Erhitzen mit Natronkalk. — Gef. 65.89 und 66.84% Bi, 25.36% Br; ber. für BiN_2Br 65.81% Bi, 25.30% Br. — MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 147; 30, (1876) 14).

B. *Wismuttribromid-Ammoniak*. — Erwärmt man BiBr_3 mäßig in einem Strom von trockenem NH_3 , so schmilzt es nach und nach und färbt sich gleichzeitig dunkler, dann tritt eine heftige Rk. ein (auch bei Entfernung der Flamme) und es verflüchtigen sich gelblichweiße Dämpfe, welche sich an den kälteren Stellen des Glasrohres als gelbliches Pulver von $\text{BiBr}_3, 3\text{NH}_3$, vgl. unter c), ansetzen. Erhitzt man den Rückstand stärker, so treten dunkelrote Dämpfe auf, welche sich zu einer ebenso gefärbten Fl. verdichten; diese erstarrt beim Erkalten zu olivengrünem $\text{BiBr}_3, 2\text{NH}_3$, vgl. unter a). Setzt man das Erhitzen des Rückstandes fort, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so wird er fest und verändert sich nicht mehr bei Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut; er besteht dann aus $2\text{BiBr}_3, 5\text{NH}_3$, vgl. b). Die Ausbeute an dem letzteren Körper ist übrigens sehr klein. MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 147).

a) $\text{BiBr}_3, 2\text{NH}_3$. — Olivengrüne, harte, spröde M. Zerfließt an der Luft und wird von W. zersetzt. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lsg. scheidet sich $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiBr}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (s. u.) aus. — Gef. 45.47% Bi, 47.78% Br; ber. 43.39% Bi, 49.59% Br. Der Körper ist schwer rein zu erhalten. MUIR.

b) $2\text{BiBr}_3, 5\text{NH}_3$. — Entsteht beim Erhitzen des Oxybromides $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Br}_2$ (s. S. 998) und vermutlich auch des Oxybromides BiOBr im NH_3 -Strom. — Graugrünes Sublimat. Zerfällt beim Erhitzen an der Luft unter Verflüchtigung von BiBr_3 und Hinterlassung eines Oxybromids (vermutlich $\text{Bi}_{11}\text{O}_{13}\text{Br}_7$, s. S. 998). Wird von W. nicht zersetzt. Ist ll. in verd. Säuren. Die Lsg. in HCl liefert $5\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{BiBr}_3, \text{H}_2\text{O}$ (s. S. 1000). MUIR (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 27).

		MUIR.	
Bi	42.68	43.00	44.32
Br	48.79	47.56	
NH_3	8.53	8.06	7.22
$2\text{BiBr}_3, 5\text{NH}_3$	100.00		

c) $\text{BiBr}_3, 3\text{NH}_3$. — Bildung, vgl. unter B). Strohgelbes, amorphes, lockeres Pulver. Zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird von W. sogleich unter Abscheidung eines weißen Körpers, vermutlich eines Oxybromids zersetzt. Die Lsg. in HCl liefert über Schwefelsäure $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiBr}_3, \text{H}_2\text{O}$. — Gef. 44.19% Bi, 46.43% Br; ber. 41.91% Bi, 47.91% Br. Der Körper ist schwer vollständig von a) zu befreien. MUIR.

C. *Ammoniumwismuttribromide*. a) $\text{NH}_4\text{Br}, \text{BiBr}_3, \text{H}_2\text{O}$. — Bildet sich bei der Einw. von Br auf Bi in A. bei Ggw. von NH_4Br . — Gelbe, nadelartige Kristalle, vermutlich des rhombischen Systems. Wird von W. zersetzt. Löst sich in Alkohol. — Analysen fehlen. — NICKLÈS (*Compt. rend.* 51, (1860) 1097).

b) $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{BiBr}_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Man erhitzt BiBr_3 und NH_4Br mit A. unter Zusatz von wenig Ammoniumacetat im geschlossenen Rohr. — Grünlichgelbe, durchsichtige Kristalle des rhombischen Systems. Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0.686 : 1 : 1.758$. Beobachtete Formen: e {001}, o {111}, b {010}, q {011}. $(111) : (1\bar{1}1) = 65^\circ 10'$; $(111) : (11\bar{1}) = 35^\circ 40'$; $(111) : (\bar{1}11) = 103^\circ 26'$; $(011) : (001) = 60^\circ 22'$. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* 39, (1861) 118). GROTH, (*Chem. Kryst.* 1906, I, 431). Ist isomorph mit dem entsprechenden Chlorid (s. S. 993) und dem Kaliumchloriddoppelsalz. NICKLÈS, RAMMELSBERG. Verliert bei 100° das Kristallwasser vollständig. Erleidet bei stärkerem Erhitzen Dissoziation. Wird von W. unter Abscheidung von BiOBr zersetzt. NICKLÈS.

Berechnet von
WEINLAND.

NICKLÈS.

2NH_4	36.14	5.25	5.59
Bi	208.0	30.19	30.88
5Br	399.80	58.03	58.18
$2.5\text{H}_2\text{O}$	45.0175	6.53	5.34

$2\text{NH}_4\text{Br}, \text{BiBr}_3, 2.5\text{H}_2\text{O}$ 689.0 100.00 99.99

D. *Ammoniumwismutchlorobromide*. a) $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{Bi}(\text{Br}, \text{Cl})_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Ein dem unter C, b) angeführten analoges Doppelsalz mit teilweiser isomorpher Vertretung des Br durch Cl bildet sich bei der Einw. von Br auf Bi in einer gesättigten Lsg. von NH_4Cl . — Dichromatische, zerfließliche Kristalle. Verliert bei 100° etwas weniger als die Hälfte seines Kristallwassers. Wird von W. unter Abscheidung von BiOBr und BiOCl zersetzt. — Gef. 36.76 bis 37.35% Bi, 8.0% NH_4 , wonach sich $\text{Bi} : \text{NH}_4 = 1 : 2.48$ verhält. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] 40, (1861) 191).

b) *Ammoniumchlorid-Wismuttribromid*. $\alpha) 2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BiBr}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. — Bildung s. unter B, a). — Gelbe Kristalle. MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 148).

	Berechnet.	MUIR. Gefunden.
Br	39.28	38.16
Cl	11.62	12.67
H_2O	8.84	9.34

β) 5NH₄Cl, 2BiBr₃, H₂O. — Bildung a. unter B, b). — Große, blaßgelbe, tafelförmige Kristalle. Wird von W. unter Abscheidung von Oxybromid und Oxychlorid zersetzt. MUIR (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 27).

	Berechnet.	MUIR. Gefunden.
Bi	85.43	85.82
Br	40.49	40.19
Cl	14.97	15.19

γ) 3NH₄Cl, BiBr₃, wasserfrei oder mit 1 Mol. H₂O. — 1. Aus der Lsg. von BiBr₃, 3NH₃ in HCl (s. S. 999). MUIR. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. von je 1 Mol. BiCl₃ und NH₄Br oder von je 1 Mol. BiBr₃ und NH₄Cl aus. So dargestellt ist es wasserfrei. — Analysen sind nicht angegeben. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157). — Nach 1) blaßgelbe, tafelförmige zerfließliche Kristalle. Wird von W. sogleich zersetzt. MUIR (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 148).

	Berechnet.	MUIR. Gefunden.
Br	38.19	37.12
Cl	16.94	15.29
H ₂ O	2.87	2.64

IV. Wismutsulfobromid. BiSBr. — 1. Bildet sich bei der Einw. von Br-Dampf auf Bi₂S₃ bei einer schwache Rotglut nicht übersteigenden Temperatur. Die Rk. beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei starker Rotglut entsteht BiBr₃. — 2. Bei der Einw. von H₂S auf BiBr₃ bei gewöhnlicher Temperatur und bei sehr schwache Rotglut nicht überschreitenden Temperaturen. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich Bi₂S₃. — Man wäscht den Körper mit verd. HCl. — Graurotes, kristallinisches Pulver. Geht beim Erhitzen im H₂S in Bi₂S₃ über. MUIR u. EAGLES (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 90).

		Berechnet von WEINLAND.	MUIR und EAGLES. Nach 1).	Nach 2).
Bi	208.0	64.99	64.51	64.84
S	32.06	10.02		9.45
Br	79.96	24.99		26.05
BiSBr	320.0	100.00		100.34

Wismut und Jod.

I. Wismutjodide. A. Wismutdijodid? — BiJ₂ nimmt beim Schmelzen leicht Bi auf, ohne daß es nach dem Abkühlen eine andere Struktur zeigt. Beim Behandeln der Schmelze mit HCl bleibt das Bi als feines schwarzes Pulver zurück. Schmilzt man das Jodid mit überschüssigem Bi, so trennt sich ein Teil von diesem beim Erkalten vom Jodid und bildet in der erstarrten M. einen Regulus; das darüber befindliche Jodid enthält 52.0 bis 55.8% Bi, während sich für BiJ₂ nur 45.06% Bi berechnen. Es ist unentschieden, ob sich hierbei intermediär BiJ₃ bildet. Eine Farbenänderung, welche beim Schmelzen von BiCl₃ und BiBr₃ mit Bi eintritt, ist nicht zu beobachten. R. WEAVER (*Pogg.* 107, (1859) 601).

B. BiJ₃. Wismuttrijodid. a) Darstellung. — 1. Beim Erhitzen eines Gemenges beider Elemente in einer Atmosphäre von H oder CO₂, wobei die Vereinigung sich meist durch eine schwache Sprüherscheinung zu erkennen gibt, HEINTZ (*Pogg.* 63, (1844) 75), MUIR, HOFFMEISTER u. ROBES (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 33), R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 463), oder beim Eintragen von J in stark erhitztes Wismut, WEBER (*Pogg.* 107, (1859) 600), oder beim Erhitzen von Bi in J-Dampf. NICKLÈS (*Compt. rend.* 50, 872; *J. B.* 1860, 170; *J. Pharm.* [3] 41, (1860) 148). Vermutlich hat BERTHELOT (*J. Pharm.* 14, 616) das Jodid zuerst auf diese Art dargestellt, doch läßt sich das nicht sicher feststellen. — er den in „metallglänzenden Blättchen“ sublimierenden Körper nicht analysierte. —

Darst. erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 T. Bi mit 1.83 T. J

menge von Wismutphosphid, BiP , mit Wismutoxychlorid vor. KULISCH. — Der bei der Einw. von PH_3 auf trockenes BiCl_3 bei 100° unter Entw. von HCl entstehende schwarze Körper ist vermutlich reines Wismutphosphid. CAVAZZI. — Leitet man PH_3 in eine ätherische Lsg. von BiBr_3 , so erhält man eine glänzend schwarze, hygroskopische M. von der Zus. PBi_2Br , oder wahrscheinlich $\text{P}(\text{BiBr}_2)_2\text{HBr}$, wonach der Körper ein Diwismutbromidphosphoniumbromid vorstellen würde. Er läßt sich im CO_2 -Strom ohne Veränderung bis auf 220° erhitzen. An der Luft zersetzt er sich beim Erhitzen mit Heftigkeit. Wird von W. und KOH schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Bi zersetzt. CAVAZZI u. TIVOLI (*Gazz. chim. ital.* 22, II, 306; *Ber.* 25, (1892) Ref. 5).

b) *Eigenschaften.* — Aus schwach saurer BiCl_3 -Lsg. gefällt, schweres schwarzes Pulver. Verliert beim Erhitzen im CO_2 -Strom einen Teil des Phosphors. KULISCH. Nach CAVAZZI verflüchtigen sich beim Erhitzen P und BiCl_3 . Das aus salpetersaurer Lsg. erhaltene Wismutphosphid verliert beim Erhitzen sämtlichen Phosphor. BERZELIUS. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit einem Phosphorflämmchen unter Entw. weißer Dämpfe; der weißlich graue, pulverförmige Rückstand besitzt wechselnde Zus. KULISCH. Bei längerem Kochen mit W. wird das Bi teilweise als Metall abgeschieden, während der P größtenteils in H_3PO_4 , in untergeordneter Menge in PH_3 übergeht. CAVAZZI. Wird von verd. HNO_3 leicht gelöst. Verd. HCl und H_2SO_4 sind ohne Einw.; konz. HCl zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem PH_3 ; konz. H_2SO_4 wirkt beim Kochen unter B. von PH_3 und SO_2 ein. KULISCH. Zerfällt beim Kochen mit sehr konz. KOH unter Abscheidung von Bi und Entw. von H und wenig PH_3 . CAVAZZI. — Die Eigenschaften des nach 1) und 2) erhaltenen phosphorhaltigen Wismuts s. oben, S. 945.

B. *Wismuthypophosphit.* $\text{Bi}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$, wasserfrei bzw. mit 1 Mol. H_2O . — 1. Man fügt zu einer möglichst wenig sauren Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ eine solche von Kalium- oder Baryumhypophosphit; der entstehende Nd. ist im Ueberschuß des $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ löslich. Da er sich in Berührung mit der Fällungsflüssigkeit rasch zersetzt, trennt man ihn sogleich nach der Fällung davon und trocknet ihn auf Thon. S. HADA (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 229). — 2. H_3PO_2 erzeugt in Wismutnitrat-Mannitlsg. — dargestellt durch Verreiben von 48.4 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 18.2 g Mannit und Verdünnen der M. mit 100 bis 300 ccm W. — sofort einen dichten weißen kristallinen Nd. von Wismuthypophosphit, der beim Stehen mit der Mutterlange von oben her schwarz wird unter Abscheidung von Bi . VANINO u. HARTEL (*J. prakt. Chem.* [2] 74, (1906) 150). — Weißes, kristallinisches Pulver; enthält nach 1) dargestellt 1 Mol. H_2O , HADA, nach 2) ist es wasserfrei. VANINO u. HARTEL. Ist ziemlich unbeständig. Das trockene Salz wird nach längerem Liegen zuerst grau, dann schwarz. VANINO u. HARTEL. Beim Erwärmen zersetzt es sich rasch unter Schwarzfärbung; etwas über 100° findet Entw. von PH_3 statt. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich unter Ausscheidung von phosphorfreiem Metall Wismutphosphat nach: $3\text{Bi}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 = 2\text{Bi} + \text{Bi}(\text{PO}_3)_3 + 6\text{P} + 9\text{H}_2\text{O}$. HADA. — Ueber die analytische Trennung und Fällung des Bi mittels H_3PO_2 : VANINO (*Ber.* 30, (1897) 2001); VANINO u. TREUBERT (*Ber.* 31, (1898) 129).

Berechnet von						
WEINLAND. HADA.						
Bi	208.0	49.39	49.25 (Mittel)	Berechnet für	VANINO u. HARTEL	
$3\text{PO}_2\text{H}_2$	195.12	46.34	44.86	$\text{Bi}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$.	Gefunden.	
H_2O	18.0075	4.27	3.25	Bi	51.61	51.98 51.72
$\text{Bi}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	421.1	100.00	97.86			

C. *Wismutphosphit.* $\text{Bi}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — 1. Man fällt eine möglichst neutrale Lsg. von BiCl_3 mit Ammoniumphosphit (erhalten durch Zers. von PCl_3 mit W. und NH_3). H. ROSM. — 2. Man setzt zu $\text{Bi}(\text{OH})_3$, das mit

		ROSENHEIM Berechnet.	SOUCHAY u. LENSEN. Mittel.	ROSENHEIM.	
Bi_2O_3	466	57.04	56.80	57.52	57.47
$3\text{C}_2\text{O}_3$	216	26.44	26.82	26.85	26.20
$7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	185	16.52			
$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	817	100.00			

	Berechnet für		Mitt.	
	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden.	
Bi	58.03	51.29	58.17	
C_2O_4	33.33	32.23	33.23	33.61
H_2O	18.64	16.48		12.81

C. *Ammoniumwismutoxalate*. a) *Allgemeines*. — Doppeloxalate von Wismut und Kalium bzw. Ammonium werden erhalten, wenn man Wismutoxalat mit Kalium- bzw. Ammoniumoxalatlg. kocht. Das Kaliumsalz hat die Formel $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das Ammoniumsalz die Zus. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$. Die von SOUCHAY u. LENSEN (*Ann.* 105, (1858) 245) beschriebenen Salze $7\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$ — $11\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$ — $9(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$ sind wahrscheinlich Gemische obiger Doppeloxalate mit Kalium- bzw. Ammoniumoxalat. F. B. ALLAN u. DE LURY (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 728; *C.-B.* 1903, II, 658), F. B. ALLAN u. PHILLIPS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 729; *C.-B.* 1903, II, 658). — Nach ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 307) enthält das Kaliumsalz 10 Mol H_2O , das Ammoniumsalz hat die Zus. $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 6\text{C}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$.

b) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht Wismutoxalat mit 4% iger Ammoniumoxalatlg. Beim Abkühlen der filtrierten Lsg. scheidet sich b) in kleinen weißen Kristallen aus. Ll. in HCl . Gesättigte Ammoniumoxalatlg. gibt bei 50° dasselbe Doppelsalz, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheidet sich jedoch ein Gemisch dieses Salzes mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ aus. ALLAN u. PHILLIPS (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 729; *C.-B.* 1903, II, 658).

		ALLAN u. PHILLIPS.
Bi	48.93	44.80
C_2O_4	37.08	36.85
NH_4	8.81	8.78
H_2O	15.18	
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$	100.00	

c) $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 6\text{C}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$. — Durch Lösen von Wismutoxalat in einer konz. h. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Abfiltrieren des ungelöst bleibenden Teils in der Hitze, Erkaltenlassen des Filtrats, wobei sich c) abscheidet: die Mutterlauge ist sofort abzugießen, weil sich andernfalls $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ der Verb. beimengt. — Mikroskopische Kristalle von pyramidenartigem Habitus. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 307).

			ROSENHEIM.	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156	12.64	12.49	12.48
Bi_2O_3	466	37.76	37.89	37.86
$6\text{C}_2\text{O}_3$	432	35.01	35.15	35.07
$10\text{H}_2\text{O}$	180	14.59		
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 6\text{C}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	1234	100.00		

IV. *Wismuttartrate*. — Wismutisalze werden durch Beimischung von Weinsäure nicht vor der Fällung durch KOH geschützt. H. ROSE. — Weinsäure schützt Bi_2O_3 vor der Fällung durch NH_3 , nicht vor der durch Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 . GROTH.

SCHNEIDER (*Pogg.* 88, (1858) 45) hat durch Einw. von Weinsäure auf eine Lsg. von Bi_2O_3 in HNO_3 angeblich neutrales Wismuttartrat, $\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6)_3, 6\text{H}_2\text{O}$, in kleinen glänzenden Kristallen erhalten. Nach ROSENHEIM u. VOESLEANE (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 206) ist aber SCHNEIDER's Salz identisch mit dem Wismutnitrat $\text{Bi}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6)\text{NO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ (s. unten). — Durch Einw. von 1 Mol. Weinsäure auf frisch gefälltes $\text{Bi}(\text{OH})_3$, gefällt durch Eintragen von Bi -Lsgg. in überschüssiges Alkali bei gewöhnlicher Temperatur, soll nach

Alkali klar l. und gibt alle Ionenrkk. des Bi. Ist offenbar identisch mit SCHNEIDER's (*Pogg.* 88, (1853) 45) Wismuttartrat. Liefert beim Eintragen in h. konz. Weinsäure das Wismuttartrat A). Verss., andere Säuretartrate des Bi, etwa ein Chloridtartrat oder ein Sulfattartrat zu erhalten, waren ergebnislos. Die angewandten Bestandteile (z. B. Weinsäure und BiCl_3) kristallisierten gesondert aus den Lsgg. aus. ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 205).

ROSENHEIM, VOGELSANG u. KOSS.			
Bi	41.00	40.71	40.85
C	9.43		9.70
H	2.76	2.86	2.79
N	2.76		2.70
O	44.05		
$\text{Bi}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)\text{NO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	100.00		

V. Wismut, Kohlenstoff und Schwefel. — A. *Wismutsulfokarbonat*. — Calciumsulfokarbonat gibt mit Wismutsalzen einen dunkelbraunen Nd., der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit rotbrauner Farbe löst. BERZELIUS.

B. *Wismutthioacetat*. $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COS})_3$. — Man löst $\text{Bi}(\text{OH})_3$ in Thioessigsäure und überläßt die Lsg. freiwilliger Verdunstung. — Prismatische Kristalle. F. 85° . N. TARGI (*Gazz. chim. ital.* 27, (1907) I, 316; C.-B. 1897, I, 1090).

C. *Wismutrhodanide*. — Versetzt man eine Wismutlsg. mit einem Alkalimetallrhodanid, so färbt sie sich intensiv rotgelb und diese Lsg. hat die Eigenschaft, wie eine solche von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ die Gefäßwände stark zu tingieren. VANINO u. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 219).

a) *Basische Wismutrhodanide*. a) $2\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Bi}(\text{SCN})_3, 2\text{H}_2\text{O}$? — Das beim Lösen von $\text{BiO}(\text{OH})$ in HSCN zuerst entstehende gelbe Pulver (s. unten b, α). — Hinterläßt, bei Luftabschluß geglüht, Bi_2S_3 , beim Glühen an der Luft Bi_2O_3 . Bei anhaltendem Kochen mit W., besonders wenn es nicht zuvor getrocknet wurde, zerfällt es in Bi_2O_3 und in HSCN , die in Lsg. geht. MEITZENDORFF.

Bei 100° .			MEITZENDORFF.
$\text{Bi}(\text{SCN})_3$	387	28.23	27.96
$2\text{Bi}_2\text{O}_3$	948	69.14	68.49
$2\text{H}_2\text{O}$	36	2.63	3.55
$2\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Bi}(\text{SCN})_3, 2\text{H}_2\text{O}$	1371	100.00	100.00

β) $\text{Bi}(\text{OH})(\text{SCN})_2, 5\text{H}_2\text{O}$. — Eine 10 bis 12 % ige wss. Lsg. von HSCN wird unter schwachem Erwärmen mit Wismutkarbonat gesättigt, die gesättigte tiefrote Lsg. filtriert und mit A. versetzt, solange sich die dabei entstehende Trübung beim Umrühren wieder löst. Nach einigem Stehen scheiden sich schöne goldglänzende Schuppen aus. ROSENHEIM u. VOGELSANG (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 214).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. VOGELSANG.	
		Gefunden.	
Bi	48.26	48.42	48.23
SCN	26.92	27.37	27.19

b) *Wismuttrirhodanid*. $\text{Bi}(\text{SCN})_3$. α) *Wasserfrei*. — 1. Wismutoxydhydrat (erhalten durch Fällen von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mit NH_3) löst sich in wss. HSCN , während dabei ein gelbes Pulver (s. oben a, α) niederfällt, zu einer gelbroten Fl., welche beim Abdampfen im Wasserbade ein dunkelgelbrotes Pulver, angeblich $\text{Bi}(\text{SCN})_3$, fallen läßt. Ber.: 55.04 % Bi, 44.96 % SCN; gef.: 55.18 % Bi, 45.18 % SCN. MEITZENDORFF (*Pogg.* 56, (1842) 63). Nach G. BENDER (*Ber.* 20, (1887) 723) kommt der Körper MEITZENDORFF's dem $\text{Bi}(\text{SCN})_3$ zwar im Bi- und S-Gehalt nahe, während der von MEITZENDORFF nicht bestimmte C-Gehalt stark abweicht. Ber. für $\text{Bi}(\text{SCN})_3$: 54.68 % Bi, 25.00 % S, 9.38 % C, 10.94 % N; gef.: 56.07 % Bi, 25.62 % S und 7.50 % C. BENDER. — 2. Behandelt man frischgefälltes Wismuthydroxyd mit sehr verd. HSCN , D. 1.006, so geht es nur schwierig in Lsg.; beim Stehen scheidet die Lsg. geringe Mengen eines gelben, beim Eindampfen auf dem Wasserbade geringe Mengen eines roten amorphen Körpers (s. unter 1) aus. Die davon getrennte Fl. scheidet beim Erkalten nach 24 Stunden warzenförmige Aggregate von ziemlich großen Kristallen

		Berechnet von WEINLAND.	SOHNEIDER. Nach 1).	VAN SCHERPENBERG. Nach 1).	Nach 2).
K	39.136	12.57	12.54	12.4	13.0
Bi	208.0	66.83	66.49 bis 66.98	67.08	66.7
2S	64.13	20.60	21.09	19.4	20.9
KBiS ₂	311.3	100.00		98.9	100.6

B. *Kaliumthiosulfat - Wismutthiosulfat*. $3K_2S_2O_3 \cdot Bi_2(S_2O_3)_3$, mit 1 bzw. 2 Mol. H_2O . — Vgl. S. 980 und 984. — 1. Wird aus der alkoholischen Lsg. des Natriumdoppelsalzes (s. unter „Wismut und Natrium“) durch KCl gefällt. Enthält 2 Mol. H_2O . CARNOT (*Compt. rend.* 83, (1876) 338). — 2. Man löst 10 g Bi_2O_3 in 30 ccm HCl und setzt zu dieser Lsg. solche von 9 g KCl in 20 ccm W. und von 30 g $Na_2S_2O_3$ in 50 ccm W. rasch hinzu. Waren die Lsgg. vorher auf ca. 8° abgekühlt, so scheiden sich sofort Kristalle ab. Man setzt noch 250 ccm A. hinzu, der mit 20 ccm konz. HCl angesäuert ist (um die B. von $BiOCl$ zu vermeiden). Der voluminöse Nd. wird abgesaugt, mit A. gewaschen, dem etwas konz. HCl zugesetzt ist, dann in der hinreichenden Menge W. gelöst und aus der filtrierten Lsg. mit A. gefällt. Enthält 1 Mol. H_2O . Es ist als $K_3Bi(S_2O_3)_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ zu formulieren, in welchem $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$ als komplexes Anion fungiert. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 4). — Zeisiggelbes Pulver oder auch gelbgrüne Nadeln. Ist trocken ziemlich beständig, feucht verändert es sich rasch. Kann bei 100° ohne Zers. getrocknet werden. Löst sich in W. mit grünlicher Farbe. A. CARNOT. 100 ccm der bei 2° gesättigten Lsg. enthalten 3.5 g, der bei 18° gesättigten Lsg. ca. 7 g des Salzes. Bei letzterer Temperatur zersetzen sich aber die Lsgg. schon ziemlich rasch. Weit haltbarer als die Lsgg. des Salzes in reinem W. sind solche in manchen Alkalisalzen. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. nimmt wesentlich größere Mengen auf als W. Die Lsgg. reagieren neutral und bleiben auch beim äußersten Verdünnen klar; man erhält aus ihnen durch Fällen mit A. wieder das ursprüngliche Salz. — In der wss. Lsg. des Salzes läßt sich das Thiosulfat nicht mit J titrieren, wohl aber in der Lsg. des Salzes in KJ-Lsg. Geht im Vakuum über P_2O_5 in wasserfreies Salz über, ohne Farbe und Aussehen zu verändern. O. HAUSER. — Ueber den Nachweis des K als Kaliumwismutthiosulfat: CARNOT (*Ber.* 9, (1876) 1434); G. CAMPARI (*Z. anal. Chem.* 23, (1884) 60); C. PAULY (*Pharm. C.-H.* [2] 8, (1887) 187); WEBER (*Z. anal. Chem.* 26, (1897) 512).

	Berechnet für $K_3Bi(S_2O_3)_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.	HAUSER.
K	17.48	17.37
Bi	31.07	31.1
S	28.66	28.60
H ₂ O	1.8	0.9

CARNOT gibt keine Analysen an.

C. *Kaliumsulfat - Wismutsulfate*. — a) $K_2SO_4 \cdot Bi(OH)SO_4$ (Kaliumsulfat - Bismutylsulfat). Vgl. S. 982. — Beim Versetzen einer verd. Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit K_2SO_4 werden Ndd. gefällt, deren Zus. zuweilen derjenigen von a) entspricht, zum Teil aber auch davon abweicht. — Weißes Pulver. HEINTZ (*Pogg.* 63, (1844) 82).

	Berechnet von WEINLAND.	HEINTZ.
$2K_2O$	188.54	16.96
Bi_2O_3	464.0	48.13
$4SO_3$	320.24	32.05
H_2O	18.0075	1.82
$K_2SO_4 \cdot Bi(OH)SO_4$	990.8	100.00

b) $KBi(SO_4)_2$. — Bildet sich beim Erhitzen von $KCl \cdot BiCl_3 \cdot H_2O$ (s. unten) mit konz. H_2SO_4 . — Nadelförmige oder tafelförmige, glänzende Kriställchen. Ist unl. in k. W. Wird von sd. W. unter Abscheidung von Bismutylsulfat (s. S. 982) zersetzt. REMSEN u. BRIGHAM (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 170).

c). 3RbCl, BiCl₃. — 1. Wird durch tropfenweisen Zusatz einer HCl-sauren Lsg. von BiCl₃ zu einer konz. Lsg. von RbCl in verd. HCl als voluminöser, kristallinischer Nd. gefällt. REMSEN u. BRIGHAM. — GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 9) schreibt einem auf diese Weise dargestellten Salz die Formel 6RbCl, BiCl₃ zu. Obgleich bei der obigen Bildungsweise das RbCl sich dem BiCl₃ gegenüber in großen Ueberschuß befindet, konnten REMSEN u. BRIGHAM hierbei doch niemals die Entstehung eines an RbCl reicheren Salzes als c) beobachten. Auch wenn die Lsgg. stark abgekühlt oder erhitzt werden, wird c) gefällt. — Man befreit das Salz durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge oder kristallisiert es aus mäßig konz. HCl um, wobei man es in schönen Kristallen erhält. — 2. Kristallisiert aus Lsgg. von a) und b) in verd. HCl. — Weißes, kristallinisches Pulver oder kleine durchsichtige, regelmäßig geformte, diamantartige Kristalle. REMSEN u. BRIGHAM. — BEHRESE (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 162) beschreibt das aus den Lsgg. der Komponenten zu erhaltende Doppelsalz, vermutlich c), als sehr dünne, regelmäßig sechsseitige, stark polarisierende, wahrscheinlich rhombische Täfelchen von 300 μ Größe. — Erleidet beim Erhitzen auf 110° nur eine ganz unbedeutende Gewichtsabnahme, ist also wasserfrei. Wird von W. zersetzt. Läßt sich aus mäßig verd. HCl unzers. umkristallisieren. REMSEN u. BRIGHAM.

		REMSSEN u. BRIGHAM.		
		Direkt gefällt.	Aus HCl umkrist.	
Rb	37.84	37.68	37.93	37.76
Bi	30.72	30.65	30.97	30.86
Cl	31.42	31.54	31.49	31.53
3RbCl, BiCl ₃	99.98	99.87	100.39	100.15

Wismut und Cäsium.

A. Cäsiumwismutthiosulfat. Cs₃Bi(S₂O₃)₃. — Eine konz. wss. Lsg. von CsNO₃ wird mit Lsgg. von 8 g Bi(NO₃)₃ in der erforderlichen Menge 5% iger HNO₃ und von 24 g Na₂S₂O₃ unter Zusatz von 250 ccm A. gefällt. Der so erhaltene gelbe Nd. wird nach dem Auswaschen mit A. noch zweimal in W. gelöst und wieder mit A. gefällt. Ausbeute: 12 g. — Gelbes Kristallpulver von größerer Beständigkeit als das analoge K- und Rb-Salz. Ist, im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet, wasserfrei. — Ber.: 22.1% Bi, 42.55% Cs; gef.: 22.9% Bi, 41.7% Cs. — HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 8).

B. Cäsiumchlorid-Wismuttrichloride. — Fügt man eine HCl-saure Lsg. von BiCl₃ zu einer konz. Lsg. von CsCl in verd. HCl, so wird ein voluminöser, kristallinischer Nd. gefällt. Dieser läßt sich durch Umkristallisieren aus warmer, verd. HCl in die beiden Salze a) und b) trennen; zuerst scheidet sich dabei a) und dann b) aus. Auch u. Mk. zeigt es sich, daß der Nd. aus zwei Arten von Kristallen besteht. REMSEN u. BRIGHAM. Nach GODEFFROY besitzt der Nd. eine der Formel 6CsCl, BiCl₃ entsprechende Zaa., was REMSEN u. BRIGHAM, wie angegeben, nicht zutreffend fanden. — Vgl. oben das Rb-Salz 3RbCl, BiCl₃.

a) 3CsCl, 2BiCl₃. — Vgl. das analoge Antimondoppelsalz (S. 809). — Gelbliche langgestreckte Pyramiden. Wird von W. zersetzt. Ist in k. verd. HCl unl. löst sich aber darin leicht beim Erwärmen und kristallisiert aus der Lsg. unverändert wieder aus. REMSEN u. BRIGHAM.

		REMSSEN u. BRIGHAM.	
Cs	35.18	35.22	
Bi	36.68	36.84	
Cl	28.13	28.20	
3CsCl, 2BiCl ₃	99.99	100.26	

Wismut und Magnesium.

A. *Magnesiumwismutlegierungen.* a) *Allgemeines.* — Um eine re. Mischung der beiden im spez. Gew. sehr verschiedenen Metalle zu erzielen müssen die fl. Metalle gut umgerührt und die Temperatur bis auf 600° gesteigert werden. Trotz guten Rührens sind Saigerungen nicht ganz zu vermeiden. GRUBE (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 83). Die Schmelzkurve der Mg-Bi-Legierungen s. im Original. Der eutektische Punkt liegt bei 552° bei einer Konzentration von 65 Gew. % Bi. Die Kurve zeigt bei 715° und einer Konzentration von 85% Bi ein Maximum, welches das Vorhandensein einer chemischen Verb. anzeigt. Einer Konzentration von 85.09% Bi entspricht die Verb. Bi₂Mg₃. GRUBE.

b) Bi₂Mg₃. — Wird dargestellt durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Mg und Bi im H-Strom bei 800°. Bei der B. der Verb. tritt eine bedeutende Wärmetönung auf. — Der Regulus der Verb. ist frisch dargestellt, von stahlgrauer Farbe, ziemlich grobkristallinisch, von zahlreichen Bläschen durchsetzt und sehr spröde. Oxydiert sich an feuchter Luft zu einem schwarzen Pulver, an trockener Luft beständig. Bildet mit Mg keine Mischkristalle und ist in Bi fast unlöslich. GRUBE.

B. *Magnesiumnitrat-Wismutnitrat.* 3Mg(NO₃)₂·2Bi(NO₃)₃·24H₂O. — (Vgl. S. 974). — Man löst Mg(NO₃)₂ in möglichst wenig h. HNO₃ (D. 1.3) zusammen mit der berechneten Menge Bi(NO₃)₃ und bringt zur Kristallisation. — Farblose, zerfließliche Kristalle. Verwittert an der Luft. F. 71° ohne Zers., D.¹⁶ 2.32 URBAIN u. LACOMBE (*Compt. rend.* 137, (1903) 568; C.-B. 1903, II, 1108).

C. *Magnesiumjodid-Wismuttrijodid.* MgJ₂·2BiJ₃·12H₂O. — Wird wie das Ba-Salz (s. S. 1035) erhalten. — Dunkel granatroter, rechtwinklige Prismen mit einer schiefen Endfläche. Ist gepulvert rot und wird durch Entwässern schwarz. Verliert das Kristallwasser vollkommen erst beim Erhitzen auf 175°. LINAU.

		Berechnet von WEINLAND.	LINAU.
Mg	24.38	1.46	1.8
2Bi	416.0	24.89	25.0 (Mittel)
8J	1014.91	60.73	60.4
12H ₂ O	216.09	12.93	12.4
MgJ ₂ ·2BiJ ₃ ·12H ₂ O	1671.4	100.00	99.1

Wismut und Beryllium.

Ein Doppelsalz von BiJ₃ mit BeJ₂ läßt sich wie das analoge Sb-Salz (s. S. 841) darstellen und zeigt dieselbe Form wie jenes. WELKOW.

Wismut und Aluminium.

A. *Aluminiumwismutlegierungen.* — Beide Metalle bilden beim Zusammenschmelzen zwei getrennte Schichten, von denen die untere eine sehr verd. Leg. von Al in Bi (mit 0.28% Al) und die obere eine Leg. von Bi in Al (mit 2.02% Bi) darstellt. ALDER u. WELKOW (*Z. anorg. Chem.* 52, 19; C.-B. 1892, II, 314). — Nach H. PÉCHEUX (*C. R. Acad. Sci. Paris* 1501; 143, (1906) 397; C.-B. 1904, II, 411; 1906, II,

man durch Auflösen von Wismutcitrat in wenig W. unter Zusatz von NH_3 und Ko- der Lsg. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. dar). — Weißes Pulver. Löst sich in H. Analysen fehlen. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* 15, (1885) 37; *J. B.* 1885, 551).

b) *Wismutorthoantimonat*. $\text{BiSbO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Bildet sich beim Fällen einer Lsg. v. 6 g KSbO_3 mit 2 g Wismutammoniumcitrat. Der Nd., aus welchem das KSbO_3 sich h. W. sehr schwer auszuwaschen ist, stellt möglicherweise ein Doppelsalz dar. — Wen schwer schmelzbares Pulver. Wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. Wird von W. beim Kochen nicht verändert. Ist l. in HCl . CAVAZZI. W. HAMPE (*Z. anal. Chem.* 11 (1874) 192) gibt dem Wismutantimoniat die Formel $\text{Bi}(\text{SbO}_3)_3$.

c) *Wismutsulfantimonat*. — Vgl. S. 720. — Dunkelbrauner Nd. Enthält we des Gehaltes der Bi-Salzlsg. an freier Säure Bi_2S_3 und Sb_2S_3 beigemengt. RANNE (Pogg. 52, (1841) 236).

D. Ueber die Schmelzkurve von BiSb_2S_3 -Gemischen: PELABON (*Compt. rend. U.* (1903) 920; *C.-B.* 1904, I, 79).

E. $(\text{NH}_4)_2\text{J}(\text{Bi,Sb})\text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Ein Doppelsalz von bis auf den Wasser- gehalt mit $(\text{NH}_4)_2\text{JBiJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. S. 1004) übereinstimmender Zus. mit teil- weiser Vertretung des Bi durch Sb, $\text{NH}_4\text{J}(\text{Bi,Sb})\text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert aus der gemischten alkoholischen Lsg. von Kaliumantimonjodid (S. 796) und Ammoniumwismutbromid. Außerdem bildet es sich bei der Einw. von J auf ein Gemenge von Bi und Sb in einer Lsg. von NH_4Cl . — Schwarz- prismatische Kristalle des tetragonalen Systems, isomorph mit dem ent- sprechenden Ammoniumantimonjodid (S. 766). Ist gepulvert rot. NICKLÈS (*Compt. rend.* 51, 1097; *J. Pharm.* [3] 40, (1861) 321).

			NICKLÈS.
NH_4	18	2.50	2.47
BiSb	156	21.39	21.39
4J	508	70.19	69.78
$2\text{H}_2\text{O}$	36	5.91	6.34
$\text{NH}_4\text{J}(\text{Bi,Sb})\text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	718	99.99	99.88

F. $\text{NaJ}(\text{Bi,Sb})\text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Durch Behandeln von Bi und Sb in einer konz. Lsg. von NaCl . NICKLÈS (s. S. 1034).

Wismut und Tellur.

A. *Wismuttritellurid*. Bi_2Te_3 . — Tellur und Wismut lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen. BERZELIUS. — Sowohl aus dem Schmelzdiagramm wie aus der mkr. Untersuchung der Schiffe von Te-Bi-Legierungen folgt, das Bi_2Te_3 die einzige zwischen Bi und Te existierende Verb. ist. MÖNKEMEYER (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 415). Die Schmelzkurve der Wismut-Tellurlegierungen zeigt außer den Schmelzpunkten der reinen Stoffe (für reines Bi = 267° und für reines Te = 428°) ein Maximum (573°) bei einem Gehalt von 52.14 Gew.-% Bi, entsprechend der Verb. Bi_2Te_3 , und zwei eutektische Punkte (261° , 99.08 Gew.-% Bi und 388° , 13.91 Gew.-% Bi). MÖNKEMEYER.

Das in der Natur sich findende *Tellurwismut* besitzt in seinen reinsten Vorkom- nissen von Nord-Amerika die einem *Wismuttritellurid*, Bi_2Te_3 , entsprechende Zus. Vgl das Folgende.

B. Der *Tetradymit* von Siebenbürgen und Nordamerika stellt ein Wismutsulfotellurid $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dar. Da der Tetradymit rhomboedrisch, wie Bi und Te, kristallisiert, und da auch Tellurwismute (A) von anderer Zus. als die angegebene vorkommen (s. unten), wurden diese Mineralien von G. ROSE (*Pogg.* 83, (1851) 127) als isomorphe Mischungen von Bi mit Te angesehen. Neuerdings faßt man sie meistens als Telluride auf, wonach das Tellur- wismut der Formel Bi_2Te_3 als *Tellurwismutglanz*, GROTH, zu bezeichnen ist. Vgl. hierüber HAUSMANN (*Jahrb. Miner.* 1852, 698), RETGERS (s. S. 861) und GROTH (*Tabellen* 4. Aufl. (1898) S. 18). — Der *Tetradymit*. HAIDINGER (Spießglanzsilber von WERNER, Molybdänilber von MOHS, prismatoidischer Wismutglanz von WEHRLE) besitzt das Axenverhältnis $a:c = 1:1.5865$. Er ist basisch vollkommen spaltbar. BREITHAUPT (*Schw.* 52, (1828) 170), HAIDINGER (*Z. Phys. Math.* 9, 130), G. ROSE. Die Kristalle sind klein, würfelförmig oder tafelförmig, zinnweiß bis stahlgrau, metallglänzend. Außerdem tritt er derb und in blättrig-körnigen Aggregaten auf. $H. = 1$ bis 2. $D. 7.4$ bis 7.6. Bi_2Te_3 ist blättrig-kristallinisch und ist

Ergänzungen und Berichtigungen.

RADIOAKTIVE STOFFE.

Grundlegende Werke über Radioaktivität. — Zu S. 1, Z. 6 v. o.

E. RUTHERFORD. *Die Radioaktivität.* J. SPRINGER, Berlin 1907. 597 S.

C. RUTHERFORD. *Radioaktive Umwandlungen.* VIEWEG u. SOHN, Braunschweig 1907. 286 S.

Weitere zusammenfassende Arbeiten:

SE. BELA. *Radium és Radioaktivitás.* Budapest 1905. 85 S.

G. A. BLANC. *Radioattività.* U. HOEPLI, Mailand 1907. 286 S.

R. BÖRNSTEIN u. R. MARKWALD. *Sichtbare und unsichtbare Strahlen.* B. G. TEUBNER, Leipzig 1905. 124 S. (Aus „Natur und Geisteswelt“ Nr. 64.)

J. DANIEL. *Radioactivité.* Paris 1905. 120 S.

W. FROMMEL. *Radioaktivität.* G. J. GÖSCHEN, Leipzig 1907 (Göschchen-Sammlung Nr. 317).

H. GRIMMACH. *Radium.* VEIT u. Co., Leipzig 1907, 60 S.

P. GRUNER. *Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls.* A. FRANK, Bern 1906. 103 S.

O. HAHN. *Zerfall der radioaktiven Elemente.* URBAN u. SCHWARZENBERG, Berlin 1907. 31 S.

W. HAMPSON. *Radium explained.* JACK, Edinburgh und London 1905, 122 S.

H. C. JONES. *Ueber die elektrische Natur der Materie und die Radioaktivität.* A. COSTE-MOBLI u. Co., London 1906. 216 S.

K. v. PAPPIUS. *Das Radium und die radioaktiven Stoffe.* G. SCHMIDT, Berlin 1905. 90 S.

A. RIGLI. *Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen.* Leipzig 1905. 172 S.

J. STARK. *Die Radioaktivität.* WINKELMANN, Handbuch der Physik II. Auflage 1905. Band IV, 654 bis 685.

Abschnitt I. Ueberblick.

A. Geschichtliches. — Zu S. 2, Z. 10 v. o. — Aktinium ist nicht eine Umwandlungsform des Emaniums, sondern mit Emanium identisch. Vgl. hierzu S. 1075.

B. Vorkommen der radioaktiven Mineralien. — Zu S. 2. — Siehe ferner: K. A. HOFMANN u. F. ZERBAN (*Ber.* 35, (1902) 351; 36, (1903) 309); J. KNETT (*Wien. Akad. Ber.* 113, (1904) 753); J. HOFFMANN (*Zeitschr. f. prakt. Geolog.* 123, (1904) 172); S. M. LOSANITCH (*Ber.* 37, (1904) 2904); E. P. ADAMS (*Sill. Amer. J.* 19, (1905) 321); J. DANNE (*Compt. rend.* 140, (1905) 241). Vgl. ferner Vorkommen von Radium S. 1060, sowie Radioaktivität des Erdbodens. S. 1081.

Zu S. 2, Z. 4 v. u. — Es ist nicht wahrscheinlich, daß in tieferen Erdschichten Radium in größeren Mengen vorkommt, als an der Erdoberfläche. Vgl. S. 1063, 1081.

vermögen der β -Strahlen des Urans aufweisen. Von anderer Seite liegen über die „Kalium-Aktivität“ keine Arbeiten vor. Nach EBLER (*Verh. des naturhist. med. Vereins s. Heidelberg* 9, (1907) 87) ist in der Maxquelle zu Bad Dürkheim ein neues, der Gruppe der Alkalimetalle zugehöriges radioaktives Element von hohem Atomgewicht enthalten.

C. Natur der von radioaktiven Stoffen ausgesandten Strahlen. — Zu S. 3.

I. Allgemeines. — Zu S. 3. — Man unterscheidet neuerdings zwischen α -, β -, γ - und δ -Strahlen. Letztere sind β -Strahlen von einer so kleinen Geschwindigkeit (vgl. S. 3, Z. 13 v. o.), daß sie nicht imstande sind, das Gas, welches sie durchsetzen, in nachweisbarer Weise zu ionisieren. J. J. THOMSON (*Proc. Cambridge Soc.* 13, (1905) 49; *Nat.* 71, (1905) 438). — BRAGG (*Phil. Mag.* 14, (1907) 429) versucht neuerdings, die Wirkung für die α -, β - und γ -Strahlen auf das Aussenden von δ -Strahlen zurückzuführen.

Von der Erde gehen, abgesehen von den mit Wasser bedeckten Flächen, α -, β -, γ -Strahlen aus; als Folge der Radioaktivität ergibt sich somit an der Erdoberfläche eine allgegenwärtige, unausgesetzt tätige Strahlung, der der Mensch nicht entgehen kann. COOKE (*Phil. Mag.* 6, (1903) 403); vgl. auch den vorhergehenden Abschnitt. ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 733) konstatierten, daß die Ionisierung um 28% zurückging, wenn der Zerstreuungsapparat, anstatt an der Erdoberfläche, auf der Sohle eines großen Steinsalzbergwerkes (Hedwigsburg) aufgestellt wurde. (Reine Mineralien, wie Steinsalz, Quarz, CaCO_3 , lassen keine Spur eigener Radioaktivität erkennen; die den Apparat rings umgebenden Steinsalzsichten schirmten die ionisierenden Strahlen zum Teil ab.) — Die Verteilung der Intensität der Strahlung von radioaktiven Körpern geschieht nicht gemäß dem LAMBERT'schen Gesetz, E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* 12, (1906) 152). — Die Radiumstrahlung wird durch einen Druck von 3000 kg/qcm nicht beeinflusst, Fr. E. ADAMS u. EVE (*Nat.* 76, (1907) 269); SCHUSTER (*Nat.* 76, (1907) 269). In diesem Druck entsprechenden Tiefen von 80 km unter der Erde entwickelt also Radium genau so viel Wärme wie an der Erdoberfläche. Wäre das Radium gleichmäßig in der Erde verteilt, so müßte die Temperatur nach dem Erdinnern viel schneller wachsen, als es der Fall ist.

II. Spezielles. A. α -Strahlen. — Zu S. 3, Z. 19 v. u. — H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 142, (1906) 365; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 177; *Phil. Mag.* 11, (1906) 722); B. B. BOLTWOOD (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 489, 915); W. H. BRAGG (*Phil. Mag.* 11, (1906) 754; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 143, 452); W. H. BRAGG u. R. KLEEMANN (*Phil. Mag.* 11, (1906) 466, 617); H. LE BRONSON (*Phil. Mag.* 11, (1906) 806); R. K. MC. CLUNG (*Phil. Mag.* 11, (1906) 131); P. EWERS (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 148); H. GREINACHER (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 225); O. HAHN (*Phil. Mag.* 11, (1906) 793; 12, (1906) 82, 242; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 412, 456, 557, 855); B. KUČERA u. B. MAŠEK (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 337, 630, 650); M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 519); L. MEITNER (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 588); E. MEYER (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 917; *Ber. Phys. Ges.* 8, (1906) 588); E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* 11, (1906) 166, 553; 12, (1906) 134, 348; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 137); E. RUTHERFORD u. O. HAHN (*Phil. Mag.* 12, (1906) 371); H. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* 21, (1906) 609); F. SODDY (*Nat.* 74, (1906) 316); J. STARK (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 892); B. WALTER (*Ann. Phys.* 20, (1906) 327). — Die von den verschiedenen Radioelementen ausgesandten α -Teilchen besitzen dieselbe Masse; das Verhältnis: Elektrische Ladung zu Masse (e/m) ist für alle von allen Substanzen ausgeschleuderten α -Teilchen das gleiche: 5.07×10^8 abs. E., E. RUTHERFORD u. O. HAHN (*Phil. Mag.* 12, (1906) 371); E. RUTHERFORD (*Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 1). — Bei den älteren Versuchen wurden immer dickere Schichten eines Radiumsalzes im radioaktiven Gleichgewicht als Strahlungsquelle verwendet; s. Verfahren ist fehlerhaft. Einheit! — für die Geschwindigkeit lassen sich

W. GEBTEL (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 445) versetzten eine stark verd., möglichst neutrale Lsg. von ca. 20 g Thoriumhydroxyd in HCl mit kohlensäurehaltigem W., das mehrere Tage mit einer reichlichen Menge blanken metallischen Eisens in Berührung gewesen war und so eine geringe Menge dieses Metalls in Lsg. enthielt. Nach einigen Tagen schied sich ein feiner, rotbrauner Schlamm (16 mg) ab. Nach dem Konstantwerden der Aktivität (10 Tage) wurde mittels Oxalsäure das in dem Niederschlag enthaltene Thorium zugleich mit dem Radiothor vom Eisen getrennt; es resultierten schließlich 8 mg Thoriumhydroxyd, deren Aktivität die des Materials, aus dem es abgeschieden wurde, um das zwölffache übertraf. — Der Versuch, durch Eisenkarbonat unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd an Thoriumchlorid einen radiothorhaltigen Niederschlag zu gewinnen, führte zu einer Konzentration der Thoraktivität auf das zwei- bis dreifache. Die Bemühungen, aus Gemischen von Thoriumchlorid und Eisensulfat durch Zusatz von Oxydationsmitteln das Radiothor mit dem Eisen fraktioniert zu fällen, waren vergeblich. — Abscheidung von Radiothor aus Sedimenten, siehe Radioaktivität des Erdbodens, S. 52, Nachtrag, S. 1062.

Zu S. 16. — *Mesothorium*. — Der Zerfall des Thoriums in das Radiothorium geht nicht unmittelbar vor sich, zwischen beiden existiert ein weiteres Produkt, das (im Gegensatz zum Radiothorium) keine α -Strahlen, wohl aber β -Strahlen aussendet: Mesothorium (O. HAHN). Die Zerfallskonstante des Mesothoriums ist länger als die des Radiothoriums, sie beträgt etwa 7 Jahre, in chemischer Hinsicht ähnelt es mehr dem Thorium X, O. HAHN (*Ber.* 40, (1907) 1462, 3304; *Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 227); B. B. BOLTWOOD (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 556). — Während die Aktivität von Thoriummineralien, auf gleichen Gehalt an Thor bezogen, eine konstante Zahl ist, fanden BOLTWOOD, MCCOY (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 291); A. S. EVAN (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 188) für die Aktivität der Thorpräparate des Handels keine Konstante, z. B. zeigte Thoriumnitrat des Handels an Aktivität weniger als die Hälfte des Wertes, den es nach seinem Gehalt an Thoriumoxyd aufweisen mußte. Das Mesothorium wird bei der technischen Herstellung des Thoriumnitrats vom Thorium mit abgetrennt, das Radiothor dagegen nicht. Es erfolgt dann eine Abnahme der Aktivität, weil das Radiothorium zerfällt. Nach einigen Jahren wird ein niedrigster Stand erreicht und dann nimmt die Aktivität wieder langsam zu, da mit dem zurückgebildeten Mesothorium auch wieder neues Radiothorium entsteht. O. HAHN gelang es auch, den direkten Nachweis der Neubildung des Radiothoriums zu führen.

Zu S. 16. — *Aktivität des Thoriums*. Thorium ist nicht inaktiv, es sendet α -Strahlen aus, O. HAHN (*Ber.* 40, (1907) 3306). — O. HAHN führte den Beweis auf indirektem Wege, doch führten drei Wege zu einem gleichen Resultat. Die angewandten Methoden waren: 1. Vergleich der Aktivitäten verschieden alter Thorpräparate durch die Wirkung der α -Strahlen und der Emanation: die Unterschiede in der Emanationswirkung sind größer als die der α -Strahlen, da die Aktivität des Thoriums selbst als konstante Größe sich zu den Messungen der α -Strahlen, nicht aber denen der Emanation zuaddiert. — 2. Herstellung thorium-X-freier Thorpräparate verschiedenen Alters. Die nicht abtrennbare α -Aktivität setzt sich aus zwei Größen zusammen, der konstanten Aktivität des eigentlichen Thors und der Aktivität des Radiothors. Ist dieses mit seinen Zerfallsprodukten im Ueberschuß vorhanden — wie es bei neuen Thorpräparaten der Fall ist — so wird mit der Abtrennung des Thorium X von der Gesamtmenge ein größerer Bruchteil entfernt, als bei alten Präparaten, wo weniger Radiothor + Thorium X vorhanden ist. — 3. Herstellung thorium-X-freien Radiothors. Die nicht abtrennbare α -Aktivität ist geringer als in irgend einem gewöhnlichen Thorpräparat, da die Aktivität des eigentlichen Thoriums fortfällt.

Zu S. 16 Z. 15 v. u.: Lies 1905 statt 1805.

Vgl. die Uebersicht am Schluß der Abhandlung.

Zu S. 17 u. f. Abschnitt IV. **Radium.**

Zu S. 17. — **B. Vorkommen.** — MCCOY (*Ber.* 37, (1904) 2641; *Nat.* 70, (1904) 80; *Phil. Mag.* 11, (1905) 176); MCCOY und W. H. ROSS (*Phys. Rev.* 24, (1907) 124). — BOLTWOOD (*Nat.* 70, (1904) 80), desgleichen STRUTT (a. a. O.) stellten die Menge Uran durch chemische Analyse fest, den Radiumgehalt durch Messung der Emanationsmenge, die bei der Auflösung des Minerals in Freiheit gesetzt wurde. B. B. BOLTWOOD ermittelte den Urangehalt des Minerals gleichfalls durch Analyse. Dasselbe wurde in abgewogene Menge des Minerals in fein gepulverten Zustand gebracht.

reinigtem RaCl_2 mit AgNO_3 , Mittel aus drei Bestimmungen. Wird dem RaCl_2 Baryum in solchen Mengen zugesetzt, daß dadurch das Atomgewicht des Radiums um 0.7 Einheiten herabgesetzt erscheint, so tritt im Spektrum die Baryumlinie deutlich auf, der CURIE'sche Wert scheint danach auf eine halbe Einheit richtig zu sein.

Zu S. 21, Z. 14 v. o. F. RINNE (*Jahrb. d. Radioaktivität* 3, (1906) 239.

Zu S. 22. — VIb. *Strahlung der Radiumsalze.* — Die Aktivität des Radiums ist von seiner Konzentration unabhängig, E. RUTHERFORD (*Phys. Rev.* 18, (1904) 117; *Nat.* 69, (1904) 222). Die Gesamtaktivität eines gegebenen Quantums Radium hängt nur von der Substanzmenge ab; der Zerfall der Radiumatome wird durch die Eigenstrahlung nicht beeinflusst; vgl. auch J. J. THOMSON (*Nat.* 67, (1903) 601). VOLLER (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 781; 6, (1905) 409); A. S. EVE (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 267).

Verteilung der α -Aktivität auf die einzelnen Zerfallsprodukte. E. RUTHERFORD (*Radioaktivität* (1907) 408). Ein Radiumpräparat besitzt nach der Austreibung der Emanation eine Minimal- α -Aktivität von 25 % des maximalen Betrags. Diese Restaktivität von 25 % ist nicht abtrennbar. Die übrigen 75 % entfallen auf die α -Strahlung der weiteren Umwandlungsprodukte. Die Beträge, mit denen sich die einzelnen Zerfallsprodukte des Radiums im Gleichgewichtszustande an der Gesamtaktivität beteiligen, sind etwa folgende:

Produkt.	Relative Aktivität in % der Gesamtaktivität.
Radium	25
Emanation	17
Radium A	29
Radium B	0
Radium C	29

Zu S. 22. — VIc. *Mögliche Gewichtsänderung von Radiumsalzen.* — In einem Jahre zerfällt von 1 g Radium etwa $\frac{1}{4}$ mg. Liegt das Radium in fester Form vor, so entweicht die Emanation nur zum ganz geringen Betrage und die späteren Zerfallsprodukte sammeln sich in dem Präparat an; der Abnahme an Radium entspricht danach eine fast eben so große Zunahme an Endprodukt. Ein Gewichtsverlust würde sich nur bemerkbar machen, wenn durch Erhitzen des Salzes die Emanation beständig ausgetrieben würde, vgl. O. HAHN (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 13, (1907) 887). — Die Gewichtsmengen der einzelnen Zerfallsprodukte, die sich in 1 g Radium im stationären Zustand ansammeln, sind: Radiumemanation 8×10^{-3} mg; RaA : 4×10^{-6} ; RaB : 3×10^{-5} ; RaE : 4×10^{-5} mg; E. RUTHERFORD (*Radioaktivität* 1907, 467).

Zu S. 22. — VI d. *Wärmeentwicklung.* — Z. 2. v. u. J. PREZOT (*Ann. Phys.* 21, (1906) 595) findet, daß die Wärmeabgabe von getrocknetem Radiumbromid um 10 % abnimmt, wenn man das Salz mit einer 2 mm dicken Bleischicht umgibt. — Vgl. E. RUTHERFORD und H. T. BARNES (*Phil. Mag.* 9, (1905) 621). — Die Wärmeentwicklung des Radiums ist ein Resultat des Bombardements des Radiums durch seine eigenen α -Partikel; vgl. Nachtrag S. 1055.

Zerfallsprodukt.	Wärmeentwicklung im Zustande radioaktiven Gleichgewichts, in % der Gesamtwärme.
Radium	25
Emanation)	44
Radium A)	0
Radium B	
Radium C	

Zu S. 25. — Farbloser Quarz wird dichroitisch, N. EGOROFF (*Compt. rend.* 140, (1905) 1027); ferner SALOMONSON u. DREYER (*Compt. rend.* 139, (1904) 533). — Die Umwandlung von weißem Phosphor in roten wird durch die β -Strahlen hervorgerufen; die Zustandsänderung läßt sich auch für den Fall deutlich nachweisen, daß man Sekundärstrahlen einwirken läßt, H. BROQUEL (*Compt. rend.* 133, (1901) 709).

Wassersersetzung. — Ein Gramm Radium erzeugt in 100 Stunden 32 ccm Knallgas, W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* 91, (1907) 931). Die Radiumemanation bewirkt gleichfalls Wassersetzung. In beiden Fällen tritt ein Wasserstoffüberschuß von 5% auf; Oxydationswirkungen scheinen die Ursache hierfür nicht zu sein; daß der Wasserstoff bei dem Zerfall der aktiven Substanz entsteht, ist nach RAMSAY gleichfalls unwahrscheinlich. — Vgl. Nachtrag. Radiumemanation S. 1067.

Jodoform, in Chloroform gelöst, scheidet, von Radium bestrahlt, viermal so schnell Jod ab als unbestrahlt, W. P. u. W. E. RINGER (*C.-B.* (1907) II, 287). — Wird auf Gelatine Radiumsalz gebracht, so tritt an der Berührungsstelle Gasentwicklung auf, außerdem treten nebelartige Gebilde auf, deren Wachstum dem lebender Zellen gleicht, J. B. BURE (*Nat.* 72, (1903) 294). Da die Gelatine mit SO_2 behandelt wird, so läßt sich die Erscheinung, wie auch experimentell bewiesen, auf die Bildung unl. Sulfate zurückführen, vgl. W. A. D. RUDGE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13, (1906) 268). — W. P. JORISSE u. W. E. RINGER (*Ber.* 39, (1906) 2093) beobachten, daß bei der Einwirkung von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas eine Beschleunigung der Reaktionswirkung eintritt (was für gewöhnliches Knallgas nicht eintritt). — Koagulation von Eiweißstoffen unter der Einwirkung von Radiumstrahlen: G. DREYER u. O. HANSEN (*Compt. rend.* 145, (1907) 234). — Absorption von Stickstoff durch organische Substanzen unter dem Einfluß radioaktiver Stoffe: BERTHELOT (*Compt. rend.* 143, (1906) 149). — Vgl. ferner W. RAMSAY u. W. F. COOKE (*Nat.* 70, (1904) 341); BERTHELOT (*Ann.* 351, (1906) 504).

Zu S. 26 bis 28. — II. **Physikalische Wirkungen.** — Die elektrodenslose Entladung in einer Vakuumröhre setzt unter der Einwirkung der Strahlen eines starken Radiumpräparates schon bei einem höheren Gasdruck ein, als unter gewöhnlichen Bedingungen, A. DE HEMPTINE (*Phys. Zeitschr.* 1, (1900) 476), vgl. ferner: E. SWINTON (*Phil. Mag.* 12, (1906) 70). — Nach WILLOWS u. PECK (*Phil. Mag.* 9, (1905) 378; *Proc. Phys. Soc.* 19, (1905) 464) erschweren die Radiumstrahlen unter gewissen Bedingungen den Uebergang elektrischer Funken zwischen den Polen einer Funkenstrecke. — Elektrische Radiographie: Werden auf eine elektrisierte Ebonitfläche, außer Radiumsalz noch einige, vorzüglich glatte Gegenstände gelegt, und letztere, samt dem Radium, nach ca. 15 Minuten entfernt, so treten, sobald man die Platte mit einem Gemisch von Schwefel und Mennige bestreut, scharf abgegrenzte Abbildungen der Gegenstände auf dieser auf, V. GABRITSCHESKI (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 33). — Wird einer an einem Faden aufgehängten Scheibe, deren eine Seite mit einer kleinen Menge Radium belegt ist, ein elektrisierter Körper genähert, so erfolgt stets Abstößung des beweglichen Systems, wenn der elektrisierte Körper dem Radium gegenüber gestellt wird, J. JOLY (*Phil. Mag.* (1904). Nach E. RUTHERFORD (*Radioaktivität* 1907, 221) ist die Erscheinung eine sekundäre Wirkung der durch die Anwesenheit des Radiums bewirkten Ionisation der Luft; vgl. auch GRAETZ (*Ann. Phys.* 1, (1900) 648).

Ionisationen von Gasen siehe Nachtrag: Strahl
— P. CURIE variierte in den von ihm untersucht

— ka
— T

stoff-Molekülen her. Die Uebereinstimmung zwischen dem Bandenspektrum des Stickstoffs und des Eigenlichtes ist nicht vollständig, z. B. fehlt die intensive Linie $428 \mu\mu$, vgl. WALTER (*Ann. Phys.* 20, (1906) 327). — Zum Lichte des Stickstoffs kommt noch eine Fluoreszenz der BaBr₂-Kristalle hinzu, HIMSTEDT u. MEYER (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 688). Das kontinuierliche Fluoreszenzlicht der Kristalle ist von der Natur des umgebenden Gases abhängig, es besitzt in CO₂ und H₂ eine größere Ausdehnung als in Luft und ist in CO₂ intensiver als in Luft und in H₂. HIMSTEDT u. MEYER. — Das Eigenlicht ist nicht auf die Oberfläche der Kristalle beschränkt, sogar in Entfernungen — größer als 2 cm — findet eine intensive Lichtemission statt, vgl. WALTER u. POHL (*Ann. Phys.* 18, (1905) 406). Diese Lichtemission bleibt bestehen, wenn in den Strahlengang ein die α -Strahlen nur wenig absorbierendes Aluminiumblatt von 0.01 cm eingeschaltet wird. — Die Emission des Bandenspektrums ist mit Sicherheit nur für den Fall des Stickstoffs erwiesen, während Wasserstoff und Helium einige noch unaufgeklärte Banden zeigen, HUGGINS; HIMSTEDT u. MEYER; R. POHL (*Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 100). — Durch sorgfältige Trocknung mittels P₂O₅ wird eine beträchtliche Intensitätssteigerung erzielt, HIMSTEDT u. MEYER.

Zu S. 28, Z. 3 v. u. — III. *Physiologische Wirkungen.* — Nach HARDY u. ANDERSON (*Proc. Roy. Soc.* 72, (1903) 393) kann die Lichtempfindung sowohl von β als auch von γ -Strahlen hervorgerufen werden; beobachtet man mit geschlossenem Auge, so kommen lediglich die γ -Strahlen in Betracht. Durch beide Strahlenarten werden Linse und Netzhaut zu lebhafter Fluoreszenz veranlaßt. Hält man das Auge geöffnet — das Eigenlicht muß in diesem Falle durch ein dazwischen geschaltetes schwarzes Papier ferngehalten werden — so rührt die Lichtempfindung größtenteils von der Luminiszenz der vorderen Augenmedien her.

Zu S. 30 bis 32. — F. Radiumemanation.

Zu S. 30, Z. 14 v. o. — II. *Gasnatur der Emanation, Volum derselben.* — Das Maximalvolum der aus einem Gramm Radium zu gewinnenden Emanation ist bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ein wenig größer als ein Kubikmillimeter, RAMSAY u. SODDY (*Proc. Roy. Soc.* 73, (1904) 346). Das Volum der Emanation nahm ab, nach einigen Monaten blieb nur noch ein kleines Gasbläschen übrig. — E. RUTHERFORD (*Nat.* 68, (1903) 866) berechnete aus den damals zur Verfügung stehenden Daten, daß das fragliche Volum zwischen 0.06 und 0.6 cmm liegen müsse.

Änderung des Volums der Emanation mit der Zeit; RAMSAY u. SODDY:

Zeit	Volum	Zeit	Volum
Beginn	0.124 cmm	7. Tag	0.0050 cmm
1. Tag	0.027 "	9. "	0.0041 "
3. "	0.011 "	11. "	0.0020 "
4. "	0.0095 "	12. "	0.0011 "
6. "	0.0063 "		

Die Kontraktion des Volums der Emanation auf den halben Wert kurz nach ihrer Gewinnung verläuft nach einem Exponentialgesetz mit einer Periode von 9.07 Minuten. Später erfolgt die Abnahme des Volums entsprechend der Aktivitätsabnahme, CAMERON u. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* 91, 1907) 1266; *Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 3). Die Kontraktion erklären

stärker als das der α -Strahlen, H. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 897; *Ann. Phys.* 21, (1906) 610); H. F. BRONSON (*Sill. Amer. J.* 20, (1905) 60; *Phil. Mag.* 11, (1906) 143); WILSON u. MAKOWER (*Phil. Mag.* 14, (1907) 404). — Halbierungskonstante: 26.7 Minuten, v. LERCH. H. L. BRONSON (*Proc. Roy. Soc.* 78, (1906) 94) konstatiert, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von RaB zwischen -180° und 1600° höchstens um 1%, durch die Temperatur geändert wird. — Flüchtig bei ca. 700° C. CURIE u. DANNE.

Radium C. — Nachfolger von RaB, sendet α -, β - und γ -Strahlen aus, RUTHERFORD. Die komplexe β -Strahlung ist in zwei homogene Strahlengruppen mit bestimmten Absorptionskoeffizienten zerlegbar, H. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* 21, (1906) 611). Dies macht eine komplexe Natur der strahlenden Substanz selbst wahrscheinlich. — Ionisierungsbereich der α -Strahlen in Luft: 7.06 cm, BRAGG u. KLEEMANN (*Phil. Mag.* 10, (1905) 318). — Flüchtig bei etwa 1000° , CURIE u. DANNE. — Radium C läßt sich von einem Draht oder Blech, auf dem es induziert wurde, leicht mechanisch abreiben, auch schon abklopfen, ST. MEYER u. v. SCHWEIDLER (*Liebenfestschrift* 1906, 407).

MAKOWER (*Proc. Roy. Soc.* 79, (1907) 158), ferner E. RUTHERFORD u. E. PERAVEL (*Brit. Assoc.* 1907) finden neuerdings, daß die Zerfallszeit von RaC durch hohe Temperaturen beeinflusst wird; H. L. BRONSON (*Proc. Roy. Soc.* 78, (1906) 94) fand dagegen, daß die Änderung zwischen -180° und 1500° C. höchstens 1% beträgt.

Radium D. — Die Substanz ist strahlenlos; E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* 8, (1904) 641) fand durch Vergleichung der β -Strahlung von Radium C mit derjenigen von Radium E die Halbierungskonstante (HC) zu ca. 40 Jahre, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* 115, (1906) 697; *Liebenfestschrift* 1906, 402) erhielten aus dem Vergleich der α -Aktivität von Radium C und Radium F den Wert 24 Jahre, später, bei genauerer Untersuchung, 11.9 Jahre. Die Nichtübereinstimmung der nach den beiden Methoden erhaltenen Werte ist erklärbar unter Annahme, daß RaC (siehe dieses) kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei aufeinanderfolgenden, β -strahlenden Produkten besteht. Der Wert, der sich nach der MEYER-SCHWEIDLER'schen Methode ergibt, erscheint als der zuverlässigere; er findet eine weitere Stütze in Beobachtungen über den zeitlichen Gang der Entwicklung von RaF und RaD. Nach der Theorie würde ein Maximum der Aktivität nach 949 Tagen für HC = 40 Jahre, nach 714 Tagen für HC = 12 Jahre erreicht. Tatsächlich wurde in zwei Fällen beobachtet, daß das Maximum zu einer Zeit von 700 Tagen schon überschritten war, MEYER u. SCHWEIDLER.

RaD ist dem Blei verwandt, das Chlorid ist in W. schwerer löslich als Radium F; die chemischen Eigenschaften sind insbesondere durch die von K. A. HOFMANN und seinen Mitarbeitern für den primären Bestandteil des Radioblei charakterisiert (vgl. das „radioaktive Blei“). — RaD ist elektrolytisch unedler als Blei, MEYER u. SCHWEIDLER.

Radium E (Radium E₁ und Radium E₂). — RaE ist β -strahlend, die Strahlung kann in erster Annäherung als homogen gelten; die Schichtdicke, welche die Hälfte der auffallenden Strahlen absorbiert, beträgt für Zinn 0.0044 cm, für Aluminium 0.016 cm, MEYER u. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* 115, (1906) 697). Nach E. W. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 361) sendet RaE noch eine harte γ -Strahlung aus, deren Intensität ca. $\frac{1}{4000}$ der β -Strahlung ausmacht, vgl. auch MEYER u. SCHWEIDLER (1906).

Betreffs der chemischen Eigenschaften des RaE siehe den β -strahlenden Teil des Radiobleis.

Halbierungskonstante (HC). — E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* 10, (1905) 293) findet aus einem Abfall einer geglühten Restaktivität 4.5 Tage, aus einem Anstieg 6 Tage; F. GIESEL (*Ber.* 39, (1906) 780) gibt 6.14 Tage an; ST. MEYER u. C. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* 114, (1905) 1202) bestimmten an einem auf Palladiumblech aus Radioblei-

kaum mehr als eine gute Durchschnittsprobe von Pechblende, alles übrige wäre wertlos. Will man nicht die unwahrscheinliche Hypothese annehmen, daß Radium vor relativ kurzer Zeit auf irgend welche Weise plötzlich entstanden ist, so kann man nicht umhin, anzunehmen, daß fortwährend frisches Radium erzeugt wird. Da die Umwandlung der radioaktiven Elemente mit einem Geringerwerden der Massen verbunden ist, so kann der Urheber des Radiums nur ein Element in Betracht kommen, das ein höheres Atomgewicht als Radium besitzt, etwa Thorium, Uran usw. Die Konstanz des Verhältnisses Radium zu Uran in radioaktiven Mineralien machte es wahrscheinlich, daß das Uran der Vater des Radiums sei. Die Radiummenge, die in Mineralien auf 1 g Uran kommt, beträgt 3.8×10^{-7} g. Damit der Radiumgehalt eines Minerals nicht abnimmt, muß im Jahr pro Gramm Uran 2×10^{-10} g Radium neugebildet werden, vgl. E. RUTHERFORD (*Radioaktive Umwandlungen* 1907, 156). Aus 1 kg Uran sollte man danach im Jahre 2×10^{-7} g Radium erhalten. Die von einer solchen Menge Radium gebildete Emanation würde ein Goldblattelektroskop in wenigen Sekunden entladen, während die im Laufe eines Jahres gebildete Radiummenge sich noch leicht messen lassen müßte. Das Experiment hat diesen Schluß nicht bestätigt, vgl. die Versuche von SODDY, BOLTWOOD S. 85. Wird Uran sorgfältig gereinigt, so läßt sich auch nach sehr langer Zeit die Bildung des Radiums nicht nachweisen; die gebildete Menge ist gewiß kleiner als $\frac{1}{1000}$ des theoretisch berechneten Betrags, BOLTWOOD, ferner SODDY u. TH. MACKENZIE (*Phil. Mag.* 14, (1907) 272). Es ist danach anzunehmen, daß zwischen Uran und Radium noch eine oder mehrere Zwischenstufen mit langsamen Zerfallsperioden vorhanden sind.

Ionium. — Das stete Vorkommen von Aktinium in den Uranmineralien führte BOLTWOOD zu der Vermutung, daß Aktinium in einer genetischen Beziehung zu Radium und Uran stünde. Durch eine Oxalatfällung erhielt BOLTWOOD aus dem Carnotit einen Körper, in dem sich nach einiger Zeit Radium nachweisen ließ. Dieser Körper ist jedoch nicht mit Aktinium identisch, da er durch Ammoniumsulfid von Aktinium abgetrennt werden kann, E. RUTHERFORD (*Nat.* 76, (1907) 126). Nach den letzten, von B. B. BOLTWOOD (*Sill. Am. J.* 22, (1907) 537) an einer Reihe von radioaktiven Mineralien angestellten Versuchen fällt reines Ammoniumsulfid den neuen Stoff nicht, wohl aber Ammonium- und Thoriumthiosulfat. B. B. BOLTWOOD nennt den neuen Körper „Ionium“, sieht in ihm ein Zerfallsprodukt des Urans und betrachtet ihn als die Muttersubstanz des Radiums.

Ionium, der Erzeuger des Radiums, folgt den Reaktionen des Thoriums und läßt sich daher aus thoriumfreien Uranmineralien ohne Schwierigkeiten abtrennen. Ionium sendet α - und β -Strahlen aus und erzeugt keine Emanation. Die α -Strahlen werden noch leichter absorbiert als diejenigen von Polonium, der Ionisierungsbereich ist kleiner als 3 cm, (d. h. kleiner als bei irgend einem der bekannten radioaktiven Elemente). Die Aktivität ist etwa 0.8 von der Aktivität des Radiums, mit dem es im Gleichgewicht steht, B. B. BOLTWOOD (*Sill. Am. J.* 24, (1907) 372). Die Versuche von O. HAHN (*Ber.* 40, (1907) 4415) an alten Thoriumpräparaten bestätigen die Angaben BOLTWOOD's. O. HAHN fand, daß ältere, reine Thorpräparate relativ beträchtliche Mengen von Radium enthalten. Dies erscheint auffallend, da der Monazitsand, das Ausgangsprodukt zur Darstellung von Thorium, nur ganz geringe Mengen Uran, und damit auch außerordentlich wenig Radium enthält. Der Radiumgehalt ist um so größer, je älter das jeweilige Präparat ist:

100 g Thoriumnitrat, frisch dargestellt (1907),	enthielt	3×10^{-11} g Radium
„ „ „ vom Juli 1906,	„	55×10^{-11} „
„ „ „ vom Februar 1902	„	280×10^{-11} „
„ „ „ vom Februar 1900	„	410×10^{-11} „

Bei der technischen Gewinnung von Thorium wird somit mit diesem eine andere aktive Substanz (nach BOLTWOOD „Ionium“) abgeschieden, die ihrerseits zu Radium zerfällt; also die Muttersubstanz des Radiums ist.

Die Umwandlungen im Uran, die zur Bildung des Radiums führen würden demnach sein:

Uran \rightarrow Uran X \rightarrow Ionium (resp. mehrere unbekannte Zwischenprodukte mit langen Zerfallsperioden) \rightarrow Radium und seine Umwandlungsprodukte. (Vgl. die Uebersicht der Abhandlung.)

für sein Radiotellur, von K. A. HOFMANN für den α -strahlenden Bestandteil des Radiobleis festgelegt (vgl. diese). — Polonium (RaF) zeigt einen analytischen Mischcharakter von Wismut, Blei und Tellur. Man kann jedoch annehmen, daß RaF nach Art eines Gliedes der Schwefelgruppe den genannten Elementen anhaftet, K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* 40, (1907) 2427). Dafür spricht die Tatsache, daß auch Edelmetalle aus Lsgg. das RaF sehr stark aufnehmen, HOFMANN u. WÖLFL (*Ann. Phys.* 15, (1904) 625). Auch wird bei der Elektrolyse von Radiobleiacetat oder -nitrat Radium F nicht nur an der Kathode, sondern auch an der Anode in sehr beträchtlichem Maße angehäuft. — Polonium ist elektrochemisch edler, als die vorhergehenden Zerfallsprodukte, ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Acad. Ber.* 114, (1905) 1195; 115, (1906) 697; *Liebenfestschrift* 1906, 402). — Radium F verdampft bei ca. 1000° C, E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* 10, (1905) 290).

— *Lichtemission von Gasen vor Radiotellur.* — Das Spektrum des „Eigenlichtes“ des Radiotellurs stimmt in der Hauptsache mit dem Bandenspektrum des Stickstoffs überein, wie es der positive Pol eines Geislerrohres zeigt. Die kräftigsten Banden sind solche, die sich auch im Eigenlicht von RaBr₂ vorfinden, gekennzeichnet durch die Wellenlängen 315.9; 337.1; 357.7; 380.5. 391.4 ist nur eben angedeutet, 297.7 fehlt ganz. — Die Intensität ist bei Anwendung von reinem, trockenem Stickstoff am größten, durch die 21% O₂ der Atmosphäre wird die Intensität auf den vierten Teil herabgesetzt. Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Leuchtgas, Wasserstoff ergeben nur eine äußerst geringe Wirkung, vgl. WALTER (*Ann. Phys.* 17, (1905) 367). — Die Strahlung läßt sich photographisch leicht nachweisen, WALTER; für das Auge ist sie unsichtbar. STARK u. GIESEL (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 580) konnten jedoch über einem sehr starken Poloniumpräparat die Luft als leuchtende Hülle beobachten. Die Leuchtweite der Strahlen beträgt 3.8 cm (das ist der gleiche Wert, den LEVIN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 521) für den Ionisierungsbereich der Polonium- α -Strahlen in Luft fand), STARK u. GIESEL. — Die spektroskopische Untersuchung zeigt, daß in der Luft der Stickstoff zur Emission seiner positiven und negativen Banden erregt wird, Helium emittiert sein Linienspektrum. Es ergibt sich hiermit eine vollständige Übereinstimmung der α -Strahlen mit den Kanalstrahlen, STARK u. GIESEL. — Betreffs der Erklärungsversuche siehe R. POHL (*Jahrb. d. Radioaktivität* 4, (1907) 110); J. STARK (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 892). — Glas, Glimmer, Quarz werden durch die Strahlen des Radiotellurs zur Fluoreszenz angeregt, H. GREINACHER (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 225).

Zu S. 38 bis 40. — Abschnitt VII. **Radioaktives Blei.**

Vergleiche Radium D. — Das K. A. HOFMANN'sche Radioblei enthält als primären Bestandteil das strahlenlose RaD, aus diesem entwickelt sich das strahlenlose RaE₁, aus diesem wiederum das β -strahlende RaE₂, das nun seinerseits in das α -strahlende RaF übergeht. — Die von HOFMANN angegebenen Fällungen geben teils reines oder fast reines RaF, teils auch RaE₁, RaE₂ und RaF zusammen. Bei fraktioniertem Auskristallisieren von Chlorid aus heißer wss. Lsg. bleibt RaD und RaE₁ in den Kristallen, RaE₂ und RaF in der Lsg.

Zu S. 38, Z. 12 v. u. — **Konzentrierung der aktiven Komponente.** — Wird radioaktives Bleichlorid in Ggw. von etwas Salmiak destilliert, so verflüchtigt sich außer RaE und RaF auch RaD leichter als gewöhnliches Bleichlorid. — Bei der Elektrolyse von Nitrat- und Acetatlgg. wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an der Kat^{ode} erheblich konzentriert, wenn diese aus Hg besteht. — **Lsg.**

Annahme (S. 45, Z. 18 v. u.), daß Emanium erst das Aktinium erzeuge, läßt sich nicht aufrecht erhalten, vgl. insbesondere T. GODLEWSKI (*Jahrb. d. Radioaktivität* 3, (1906) 134).

Aktinium folgt den Reaktionen des Lanthans, vgl. auch F. GIESEL (*Ber.* 40, (1907) 3011); es ist strahlenlos.

Radioaktinium. — Im Jahre 1906 gelang es O. HAHN, im Aktinium ein neues Zerfallsprodukt zu finden, das zwischen Aktinium und Aktinium X liegt. Da zwischen Thorium und Thorium X das Radiothorium liegt und zwischen Thorium und Aktinium eine bemerkenswerte Ähnlichkeit besteht, so nannte er den neuen Körper „Radioaktinium“. O. HAHN (*Nat.* 78, (1906) 559; *Ber.* 39, (1906) 1605; *Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 855).

Trennung des Radioaktiniums von Aktinium und Aktinium X. — Zu einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Aktiniumlsg. wird Ammoniak nur in solchen Mengen zugegeben, daß keine vollständige Fällung erzielt wird; der Nd. wird von neuem gelöst und wiederum mit unzureichenden Mengen NH_3 gefällt. Das Radioaktinium befindet sich zum größten Teil im Niederschlag, O. HAHN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906), 855).

Eine Aktiniumlsg., die zur Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts mehrere Monate gestanden hat, wird wiederholt mit NH_3 gefällt. Aktinium X bleibt dann in Lsg. Der Niederschlag wird in verd. HCl gelöst und zu der sauren Lsg. ein klein wenig Natriumthiosulfat gegeben. Letzteres wird von der freien Säure zersetzt, es entsteht ein sehr feiner Schwefelniederschlag, der sich langsam zu Boden setzt und das Radioaktinium mit zu Boden reißt. Der Nd. wird abfiltriert und mit seinem Filter im Porzellantiegel verbrannt, O. HAHN. — Der Schwefelniederschlag zeigt eine starke α -Strahlenwirkung, aber vergleichsweise kaum irgend welche β -Strahlung und kaum irgend welche Emanation. Die Aktivität der α -Strahlen nimmt dann noch zu, bis nach 3 Monaten ein Maximum erreicht ist. Hier ist dann die Wirkung etwa 2 bis 3mal so stark als unmittelbar nach der Darstellung. Dann beginnt die Aktivität langsam abzunehmen und tut dies schließlich, einem Exponentialgesetz folgend, mit einer Halbwertsperiode von 19.5 Tagen. Die Aktivität der β -Strahlen und die Emanation, beide kurz nach der Darstellung des Radioaktinium unbedeutend, nehmen sehr stark zu, erreichen ihr Maximum zu derselben Zeit wie die α -Strahlen und nehmen dann in demselben Maße wie diese ab. (Der erste Anstieg der Aktivität bis zu einem Maximum rührt von der Bildung des Aktinium X aus dem Radioaktinium her), O. HAHN (*Ber.* 39, (1906) 1605).

Eigenschaften. — Radioaktinium sendet α -Strahlen aus, zerfällt auf den halben Wert in 19.5 Tagen und bildet dabei Aktinium X, das seinerseits in 10.2 Tagen auf den halben Wert sinkt. Der Ionisierungsbereich der α -Strahlen in Luft bei Atmosphärendruck beträgt 4.8 cm, O. HAHN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 557). — Die chemischen Eigenschaften sind denen der Erdalkalien vergleichbar, siehe insbesondere F. GIESEL *Ber.* 40, (1907) 3011.

Die Umwandlung von Aktinium in Radioaktinium vollzieht sich strahlenlos: Aktinium, frei von Radioaktinium und Aktinium X, gibt praktisch weder α - noch β -Strahlen aus, nimmt dann an Aktivität langsam zu und erreicht ein Maximum nach etwa 4 Monaten, O. HAHN (*Ber.* 39, (1906) 1606). TH. GODLEWSKI (siehe S. 45 Mitte) hatte durch wiederholte Fällung mit NH_3 Aktinium fast frei von α - und β -Strahlen erhalten und hieraus geschlossen, daß Aktinium strahlenlos ist. M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906), 513) fand dagegen beim Wiederholen der Versuche von GODLEWSKI, daß sich die α -Strahlenaktivität des Aktiniums nicht unter 28% herabdrücken ließ. Diese nicht abtrennbare Aktivität rührt nicht von dem Aktinium selbst, sondern von dem Radioaktinium her. Wahrscheinlich hatte GODLEWSKI im Laufe der von ihm vorgenommenen NH_3 -Fällungen irgendwie auch das Radioaktinium abgetrennt. — Siehe auch Nachtrag zu 3. Aktinium.

Zu S. 41 bis 42. — **B. Aktiniumemanation und induzierte Aktivität.** VIERNE (*Le Radium*, Juni 1907) versucht mittels der Diffusionskoeffizienten der Akti-

bleibt zurück, die mit keinem der bekannten radioaktiven Produkte identifiziert werden kann (Aktinium C oder Aktinium C und Aktinium D?). Die Zerfallskonstante scheint ungefähr 12 Tage zu sein; die Aktivität dieses Körpers beträgt nur einen minimalen Bruchteil der Aktivität des Aktiniums, St. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER (*Wien. Akad. Ber.* 116, (1907) 315).
Zu S. 43, Z. 13 v. o. — Lies S. 44 statt S. 42.

Zu S. 44, Z. 20 v. o. — 3. *Aktinium X*. — Wird eine salpetersaure Lösung von Aktinium X zwischen Platinelektroden elektrolysiert, so wird mit einer Spannung, die zur W.-Zersetzung hinreicht, an der Kathode eine große Menge Ac A nebst einem Ueberschuß von Ac B erhalten, von Aktinium X werden unter gleichen Verhältnissen nur Spuren abgeschieden. — Wird eine ammoniakalische Lsg. von Ac X elektrolysiert, so wird bei einer Spannung unterhalb der Zersetzung des Wassers neben einem Ueberschuß von Ac A und Ac B auch Ac X an der Kathode erhalten, ganz analog den entsprechenden Produkten der Thoriumreihe, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 812). — Eine stark salpeters. Lsg. von Aktinium verhält sich bei der Elektrolyse wie eine saure Lsg. von Ac X; bei Verwendung schwach saurer Lsgg. wird die Kathode trübe, es erscheint ein gelblicher Nd. und die Kathode wird in kurzer Zeit stark aktiv. Diese Aktivität rührt nach M. LEVIN von Radioaktinium her, M. LEVIN.

Werden Bleche von Zn, Pb, Cu, Ag in ammoniakalische und saure Lsgg. von Ac X getaucht, so scheiden diese Metalle aus den sauren Lsgg. — mit Ausnahme von Ag — Ac A ab. Ac B ließ sich in keinem Falle mit Sicherheit nachweisen. Aus ammoniakalischen Lsgg. fallen alle 4 Metalle, auch Ag, Ac A aus. Ac X wird durch Pb aus saurer Lsg. abgeschieden. Aus ammoniakalischer Lsg. scheidet Zn das Ac X in großen Mengen ab. — Filtriert man eine salpeters. Lsg. von Aktinium, die mit Tierkohle gekocht worden ist, so erhält man mit der Kohle geringe Mengen von Ac X und große Mengen von Radioaktinium abgeschieden, M. LEVIN (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 129).

Uebersicht am Schluß der Abhandlung.

Zu S. 46 bis 53. — Abschnitt IX.

Radioaktivität der Atmosphäre, der natürlichen Wässer und des Erdbodens.

Zu S. 46 bis 48. — A. Die radioaktiven Erscheinungen der Atmosphäre. — Literatur über die atmosphärische Elektrizität gibt H. GERDIEN (*Winkelmann's Handbuch der Physik* (2. Aufl.) IV, I, 687), vgl. ferner: A. SCHMAUSS (*Ann. Phys.* 9, (1902) 224); K. LUTZ (*Dissertation* (1904), München); A. BOLTEMAN (*Wien. Akad. Ber.* 113, (1904) 1455; *Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 132); H. BRANDES (*Dissertation* (1905), Kiel); H. EBERT (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 641, 825, 828); H. GERDIEN (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 647); A. GÖCKEL (*Meteorol. Zeitschr.* 22, (1905) 97); H. MACHE u. E. v. SCHWEIDLER (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 71); H. SCHERING (*Dissertation* (1904), Göttingen); G. C. SIMPSON (*Phil. Trans.* 205, (1905) 61); B. ZÖLSS (*Wien. Akad. Ber.* 114, (1905) 207); H. BENNDORF (*Wien. Akad. Ber.* 115, (1906) 22); V. CONRAD (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 672); H. DAUNDERER (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 281); J. KÖNIGSBERGER (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 33); KURZ (*Dissertation* (1907), Giessen).

Zu S. 47, Z. 10 v. o. — Auf einem in freier Luft ausgespannten Draht schlagen sich neben den Zerfallsprodukten des Radiums auch solche des Thoriums nieder, BUMSTEAD (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904) 504); BURBANK (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 436); G. A. BLANC (*Phil. Mag.* 13, (1907) 378); A. GÖCKEL (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 701); siehe ferner Radiothorium, S. 1059.

(Intern. Kongr. s. Studium der Radiologie, Lüttich (1905); *Phys. Zeitschr.* 1, (1905) 692).

Zu S. 49, Z. 18 v. o. — Literatur über Radioaktivität natürlicher Wässer: G. A. BLANK (*Brit. Assoc. Cambridge* (1904) 471): Quellen von Aix les Bains. — P. CURIE u. LAURENCE (*Le Radium* 1, (1904) 1): Quellen von Salins Montiers. — ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 5, (1904): Wiesenbad im Erzgebirge. — A. SOKOLOW (*J. russ. phys. chem. Ges.* 36, (1904) 143; 37, (1905) 101): Russische Quellen (Pjatigorsk und Kislowassk). — B. SZILLARD (*Ber. Ungar. Naturw. Ges. Budapest* 1904/1905): Igmander Bitterwasser. — A. HERRMANN u. PESENDORFER (*Phys. Zeitschr.* 6, (1905) 70): Quellen von Karlsbad. — F. HENRICH u. G. BUGGE (*Zeitschr. f. angew. Chem.* (1905) 1011): Quellen von Wiesbaden. — F. HENRICH (*Jahrb. d. nass. Ver. f. Naturk.* (1905) 87; *Monatsh.* 26, (1903) 149; *Chemikerzeit.* (1906) 220): Wiesbadener Quellen. — J. JAUFMANN (*Meteorol. Zeitschr.* 22, (1903) 102): Radioaktivität von Grundwässern. — H. MACHE (*Bericht über die Untersuchung der Vöslauer Thermen auf Radioaktivität, Vöslau* (1905), 4 S. — R. SCHENK (*Jahrb. d. Radioaktivität* 2, (1905) 19): Quellen in der Umgebung von Halle (Dürrenberg). — WALDMANN u. SZILLARD (*Pharm. Post* 38, (1905) 279); G. A. ASCHOFF (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 12, (1906) 401): Kreuznacher Thermalwässer. — A. BATELLI u. DECHIALI (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 262): Italienische Quellen. — B. B. BOLTWOOD (*Sill. Amer. J.* 20, (1906) 128): Amerikanische Quellen. — F. DIENERT u. E. BOUQUET (*Compt. rend.* 142, (1906) 449): Französische Quellen. — A. HAUSER (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 188): Teplitz-Schönauer Thermalwasser. — HINRICHSSEN u. SAHLBOM (*Ber.* 39, (1906) 2607); J. CASARIS (*Ber.* 39, (1906) 3783): Thermalquellen von Aachen. — K. R. KOCH (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 806): Mineralquellen Württembergs. — MUÑOZ DE CASTILLO (*Ann. de la Soc. esp. de Fis. y Quim. Madrid* 4, (1906) 88, 119, 147): Spanische Quellen. — R. NASINI u. M. G. LEVI (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 307): Heilquellen von Finggi bei Anticoli. — H. W. SCHMIDT u. K. KURZ (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 209): Quellen im Großherzogtum Hessen und Nachbargebieten. — E. EBLER (*Verh. d. Naturhist.-Med. Ver. zu Heidelberg* 9, (1907) 87): Maxquelle in Bad Dürkheim. — v. SURY (*Mittg naturf. Ges. Freiberg (Schweiz)* II (1906) 1): Mineralquellen der Schweiz. — G. VICENTINI u. R. ALPAGO (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 307): Die euganeischen Thermalquellen, Quellen von Albano. — C. ENGLER u. SIEVEKING (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 53, (1907) 1): Quellen von Baden-Baden. — F. HENRICH (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 20, (1907) 272): Thermalquellen von Wiesbaden. — F. HENRICH u. BUGGE (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 20, (1907) 49). — A. SCHMIDT (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 107): Quellen im Taunus.

Die stärkste radioaktive Quelle ist nach C. ENGLER (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 53, (1907) 9) die altrömische Therme auf der Insel Ischia: 372 MACHE-Einheiten (M.-E.). Die Höchstwerte der Thermen von Gastein sind 149 M.-E. (ENGLER u. SIEVEKING), von Baden-Baden: 125 M.-E. (ENGLER u. SIEVEKING); Kreuznach: 28 M.-E. (H. W. SCHMIDT u. K. KURZ); Wiesbaden: 12 M.-E. (F. HENRICH u. C. BUGGE); Karlsbad: 8.8 M.-E. (ENGLER u. SIEVEKING); Homburg: 8.0 M.-E. (SCHMIDT u. KURZ). — Die Thermen sind im allgemeinen stärker radioaktiv als die kalten Quellen. — Die Radioaktivität von chemisch und physikalisch sich nahe stehenden Quellen ist bedeutenden Schwankungen unterworfen, ENGLER u. SIEVEKING. So zeigen die Thermen Gasteins Unterschiede zwischen 20.9 und 149 M.-E., diejenigen von Baden-Baden zwischen 4 und 125 M.-E., diejenigen von Karlsbad zwischen 0.4 bis 30 M.-E. — Ein und dieselbe Quelle zeigt zu verschiedenen Zeiten oft erhebliche Schwankungen, MACHE; ENGLER u. SIEVEKING; A. SCHMIDT; F. HENRICH. Die Schwankungen bewegen sich stets nur in bestimmten Grenzen: bei der Buttquelle schwanken die Werte zwischen 82 und 126 M.-E. Der niedrigste Wert (82) wurde zur Zeit konstanten Regens, der höchste (126) bei Wasserklemme beobachtet, ENGLER u. SIEVEKING. Der Kochbrunnen (Wiesbaden) zeigt wesentliche Schwankungen (HENRICH), obgleich seine chemische Zusammensetzung nach R. und H. FRANSENIUS innerhalb eines halben Jahrhunderts keine Veränderung erfahren hat. — A. SCHMIDT untersuchte zwei kalte Quellen des Taunus; bei der einen nahm die Radioaktivität zu, wenn die Ausflußmenge größer wurde und umgekehrt, bei der anderen wuchs die Radioaktivität des Ws. mit dem Quotienten aus seiner Ausflußmenge mit der Temperatur.

Zu S. 49, Z. 15 v. u. — Eigenschaften der Wasseremanation: R. SCHENK (*Dissertation* (1904) Halle).

Die im Meerwasser enthaltene Radiummenge ist
1. S. EVE (*Phys. Zeitschr.* 8, (1907) 286) ergaben Pro

ch

Radiothorium scheint in den Sedimenten der Thermalquellen sehr verbreitet zu sein, siehe S. 1059. — Radium und Radiothorium sind in den Sedimenten vieler Quellen nachgewiesen; eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf die Verteilung beider Elemente im Sinter ist nicht nachgewiesen, Schlamm von Quellen gleicher Herkunft zeigen wechselnde Mengen beider Bestandteile. Die Klosterquelle von Baden-Baden enthält z. B. wenig Radium und viel Radiothorium, bei der Freibadquelle am gleichen Ort ist es umgekehrt, ENGLER u. SIEVECKING (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 53, (1906) 25).

Abscheidung von Radiothorium aus den Sedimenten von Bad Kreuznach. — F. GIESSEL [s. ELSTER u. GEITEL (*Phys. Zeitschr.* 7, (1906) 445)] löste die aus dem Barytsulfatniederschlag gewonnenen, durch NH_3 ausgefällten Oxyde in Salpetersäure auf und fällte dann die Lsg. mit verd. H_2SO_4 zur Entfernung eines noch vorhandenen Barytgehaltes. Das Filtrat wurde mit Kaliumsulfat versetzt, wodurch ein reichlicher Nd. von Calciumsulfat entstand, in dem auch etwa vorhandenes Thor enthalten sein mußte. Nach Behandlung mit viel W. zur Entfernung des Gipses blieb ein Rückstand, der mit Kaliumkarbonat ausgekocht wurde. Es resultierte eine gelbliche Lsg., die sich auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd entfärbte, wobei ein brauner, schwach aktiver Nd. ausfiel. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit HCl durch NH_3 gefällt. Die so gewonnenen stark aktiven Hydroxyde (aus 20 kg Rohmaterial 120 mg) bestanden im wesentlichen aus denen des Eisens und der Thonerde. Nach Entfernung der letzteren durch KOH , blieben 93 mg einer von Thorium Blei und den Erdalkalimetallen freien Substanz (Aktivität = 60000), welche die charakteristischen Eigenschaften des Radiothors zeigte. — Abscheidung des Radiothorium aus dem Schlamm von Echallons und Salins Montiers: O. ANGELINO (*Accad. dei Lincei Rend.* 15, (1906) 497). — Siehe auch S. 1059.

Übersicht über die sämtlichen zurzeit (1907) bekannten radioaktiven Zerfallsprodukte.

Produkt	Zerfallsperiode (Zeit in der das Element zur Hälfte zerfällt)	Strahlung	Ionisierungs- bereich der e- Partikel in Luft u. Atmo- sphärendruck	Physikalische und chemische Kennzeichen
Thorium ↓	—	α	—	
Mesothorium ↓	ca. (<) 7 Jahre	β	—	Aehnelt in chemischer Beziehung dem Thorium X.
Radiothorium ↓	737 Tage	α	3.9 cm	Zur Ammoniakgruppe gehörig.
Thorium X ↓	3.6 Tage	α	5.7	Kann von Thorium wegen seiner Löslichkeit in NH_3 und W. durch Elektrolyse und mit Hilfe von Fumarsäure u. Pyridin ge- trennt werden; elektrochemisch unedler als Th-A und Th-B. Ein chemisch träges Gm. von hohem Molekulargewicht, kon- densiert sich aus einem Gas- gemisch bei -120° .
Thoriumemanation ↓	54 Sekunden	α	5.5	
Thorium A ↓	10.6 Stunden	β		
Thorium B ↓	55 Minuten	—	5	
Thorium C	wenige Sekund.?	$\alpha + \beta + \gamma$	6	

grüner Farbe. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter B. von V_2O_5 . — Ber. 26.6% V, 78.4% SO_4 ; gef. 26.8 und 26.4% V, 73.8% SO_4 . — A. STÄHLER u. H. WIRTHWEIN (*Ber.* 38, (1905) 3978).

Zu S. 103, Z. 28 v. o. — Lies A. BÜLTEMANN statt BULTMANN.

Zu S. 103, Z. 18 v. u. — Hinter der Analyse ist einzuschreiben:

a b) $V_2O_5, 4SO_3, 13H_2O$ bzw. $V_2(SO_4)_3, H_2SO_4, 12H_2O$. *Vanadisulfat-Schwefelsäure*. — Bildet sich 1. wenn man $VCl_3, 6H_2O$ mit H_2SO_4 im Vakuum mehrmals zur Kristallisation einengt und dann zur Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 mit Eisessig schüttelt. — 2. bequemer bei der elektrolytischen Reduktion des blauen Vanadylsulfates (vgl. die Darst. von $V_2O_5, 4SO_3, 9H_2O$ nach BRIERLEY). — Mit Eisessig und Ae. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, grünes, stark seidenglänzendes Kristallmehl, das in Eisessig, A., Ae. und 60% iger H_2SO_4 unl. ist. In W. und HCl löst es sich allmählich mit grüner Farbe auf. Bei vorsichtigem Erhitzen treten zunächst H_2O und H_2SO_4 aus unter B. von gelbem $V_2(SO_4)_3$ (s. oben); bei höherer Temperatur bildet sich V_2O_5 . — Ist analog zusammengesetzt wie die einfachste Chromisulfatschwefelsäure von RÉCOURA, von der es sich nur durch den Kristallwassergehalt unterscheidet, und bildet wie diese und Titanschwefelsäure Salze: $(NH_4)_2SO_4, V_2(SO_4)_3, 12H_2O$ und $Rb_2SO_4, V_2(SO_4)_3, 12H_2O$. — Ber. 14.58% V, 54.52% SO_4 , 80.67% H_2O ; gef. 14.80 u. 14.3% V, 54.70% SO_4 , 29.50% H_2O . — A. STÄHLER u. H. WIRTHWEIN (*Ber.* 38, (1905) 3978).

Zu S. 103, Z. 17 v. u. — Vor b) ist einzuschreiben:

b) *Vanadiumammoniumsulfat*. $V_2(SO_4)_3, (NH_4)_2SO_4, 12H_2O$ bzw. $V(NH_4)(SO_4)_2, 6H_2O$. — Ein Mol. $V_2(SO_4)_3, H_2SO_4, 12H_2O$ (s. oben) wird mit 2 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ in W. gelöst und bei Luftabschluß eingekocht. — Prachtvoll meergrüne Kristalle, die auf Pt-Schwamm abfiltriert und mit W., A. und Ae. gewaschen werden. Besteht aus in W. und H_2SO_4 unl., in HCl l. mkr. Körnchen. Wird beim Kochen mit konz. H_2SO_4 zersetzt in $(NH_4)_2SO_4$ und gelbes $V_2(SO_4)_3$. An der Luft lange Zeit unverändert haltbar. — Ber. 13.86% V, 52.00% SO_4 , 4.89% NH_4 , 29.25% H_2O ; gef. 13.40 u. 14.20% V, 52.20 u. 52.9% SO_4 , 5.10 u. 5.04% NH_4 , 29.25% H_2O . — STÄHLER u. WIRTHWEIN (*Ber.* 38, (1905) 3980).

Saure Vanadylsulfate. Zu S. 107, Z. 27 v. o. — Vor α) $2VO_2SO_4, H_2SO_4, \frac{1}{2}H_2O$ ist einzuschreiben. — $\alpha\alpha$) $2V_2O_5, 5SO_3, 18H_2O$. — Man dampft die blaue Lsg., die man bei der Behandlung des Glührückstandes von NH_4VO_3 (s. S. 1086) mit SO_2 erhält, mit einigen Tropfen H_2SO_4 ein, bis weiße H_2SO_4 -Nebel auftreten und überläßt sie dann im Vakuum der Kristallisation. — Sehr schöne azurblaue Kristalle. G. GAIN (*Compt. rend.* 143, (1906) 1154).

	GAIN. Gefunden.	Molek. Verhältnis.
V_2O_5	31	1
SO_3	87.53	2.5
H_2O	31.46	9
<hr/> $2V_2O_5, 5SO_3, 18H_2O$	<hr/> 99.99	

Zu S. 108, Z. 25 v. o. — Vor ϵ) ist einzuschreiben:

δ) $V_2O_5, 3SO_3, 10H_2O$. — Man löst das Vanadylsulfat $2V_2O_5, 3SO_3, 10H_2O$ (s. S. 1087) in W. bei Ggw. von H_2SO_4 , verdampft die Fl. bei gelinder Wärme bis zur Sirupkonsistenz und überläßt sie dann im Vakuum der Kristallisation. — Reichliche, schöne, türkisblaue Kristalle. GAIN (*Compt. rend.* 143, (1906) 1154).

Zu S. 126, Z. 22 v. o. — Bei B. *Vanadylvanadiumphosphate* ist zuzufügen:

Ausführliche Untersuchungen von HOWALDT (*Dissert. Bern 1903*) und MEISEL (*Dissert. Bern 1904*) haben ergeben, daß die als Phosphorvanadylvanadate beschriebenen Körper III, α), S. 127, β) und γ), S. 128, II, α) und β), S. 148, keine einheitlichen chem. Verbb. sind. Sie sind vielmehr isomorphe Mischungen von Vanadaten mit Phosphaten, in denen der Vanadylrest die Rolle einer Basis spielt und starke Basen wie K_2O oder $(NH_4)_2O$ teilweise vertritt.

Zu S. 127, Z. 4 v. u. — Vgl. die obige Bemerkung zu S. 126, Z. 22 v. o.

Kaliumvanadinselenite. — Zu S. 143, Z. 5 v. u. ist einzuschieben:

γ) *Orangefarbene Kaliumvanadinselenite.* — Bildung s. Nachtrag, S. 1089. — Sind schwerer l. als die entsprechenden Na-Verbb. und fallen deshalb gewöhnlich schon beim Erkalten der gelbroten Lsgg. aus, die man auf Zusatz von überschüssiger H_2SeO_3 -Lsg. zu KVO_3 erhält.

$\alpha\alpha$) $3K_2O, 5V_2O_5, 16SeO_3, 40H_2O$ bzw. $(3K_2O, 5V_2O_5), 16SeO_3, 40H_2O$ (vgl. S. 1089). — 5 g V_2O_5 werden in KOH gelöst und mit einer Lsg. von 30 g SeO_3 in 60 ccm W. in der Hitze versetzt. Der ausfallende Nd. wird auf Thon an der Luft getrocknet. PRANDTL u. LUSTIG (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 409).

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$3K_2O$	282.9	7.66	7.46	7.53
$5V_2O_5$	912.0	24.68	24.88	24.74
$16SeO_3$	1779.2	48.16	48.31	48.40
$40H_2O$	720.61	19.50		
$3K_2O, 5V_2O_5, 16SeO_3, 40H_2O$	3694.71	100.00		

$\beta\beta$) $4K_2O, 6V_2O_5, 21SeO_3, 37H_2O$ bzw. $2(2K_2O, 3V_2O_5), 21SeO_3, 37H_2O$. — 5 g V_2O_5 werden in KOH gelöst und mit 40 g SeO_3 versetzt. PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$4K_2O$	377.2	8.43	8.42	8.53
$6V_2O_5$	1094.4	24.47	24.37	24.41
$21SeO_3$	2385.2	52.20	52.14	52.27
$37H_2O$	666.56	14.90		
$2(2K_2O, 3V_2O_5), 21SeO_3, 37H_2O$	4473.86	100.00		

$\gamma\gamma$) $2K_2O, 3V_2O_5, 12SeO_3, 12H_2O$ bzw. $(2K_2O, 3V_2O_5), 12H_2SeO_3$. — 5 g V_2O_5 werden in KOH gelöst und mit 50 g SeO_3 versetzt. PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2K_2O$	188.6	8.25	7.96	8.10
$3V_2O_5$	547.2	23.93	24.01	24.25
$12SeO_3$	1384.4	58.88	58.60	58.88
$12H_2O$	216.18	9.46		
$(2K_2O, 3V_2O_5), 12H_2SeO_3$	2286.88	100.00		

$\delta\delta$) $5K_2O, 10V_2O_5, 26SeO_3, 43H_2O$ bzw. $5(K_2O, 2V_2O_5), 26SeO_3, 43H_2O$. — Eine Lsg. von 5 g V_2O_5 in KOH wird mit einer Lsg. von 50 g SeO_3 in 100 ccm W. und dann mit 2 ccm Eisessig versetzt. Aus der h. filtrierten, dunkelroten Fl. scheidet sich beim Erkalten ein orangegelber kristallinischer Nd. aus, der auf Thon getrocknet wird. — Verliert bei 100° 37 Mol. H_2O (ber. 11.18%; gef. 11.05%). PRANDTL u. LUSTIG.

Verliert bei 105° 11.47, bei 140° 13.26 % H_2O . Die wss. **Lsg.** zerfällt allmählich unter Ausscheidung von Natriumtrivanadat $Na_2O, 3V_2O_5, 12SeO_2$. PRANDTL u. LUSTIG (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 403).

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$4Na_2O$	248.4	11.00	13.01	13.07
$6V_2O_5$	1094.4	48.44	48.56	48.67
$58SeO_2$	556.0	24.61	23.44	23.46
$20H_2O$	860.30	15.95		
$4Na_2O, 6V_2O_5, 58SeO_2, 20H_2O$	2259.10	100.00		

Ein gelbes Natriumvanadiumselenit konnte nicht isoliert werden. PRANDTL u. LUSTIG.

b) *Orangefarbene Natriumvanadiumselenite.* — Bildung s. Nachtrag, S. 164.
— α) $2Na_2O, 7V_2O_5, 108SeO_2, 5H_2O$, 8aq. — 5 g V_2O_5 werden in NaOH gelöst und mit einer Lsg. von 50 g SeO_2 versetzt. Aus der intensiv roten gelben Fl. scheidet sich erst nach einigen Tagen ein orangefarbenes flockiger Nd. ab, der auf Thon an der Luft getrocknet wird. — Verliert bei 100° 8 Mol. H_2O . PRANDTL u. LUSTIG (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 403).

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2Na_2O$	124.2	4.58	4.70	4.67
$7V_2O_5$	1276.8	46.48	46.90	46.90
$108SeO_2$	1112	40.47	40.16	40.08
$5H_2O$	90.08	3.28		
8aq	144.12	5.26		5.04
$2Na_2O, 7V_2O_5, 108SeO_2, 18H_2O$	2747.20	100.00		

β) $2Na_2O, 7V_2O_5, 128SeO_2, 45H_2O$. — 5 g V_2O_5 werden in NaOH gelöst und mit einer Lsg. von 30 g SeO_2 versetzt. Der beim Verdunsten der Lsg. erhaltene Nd. wird auf Thon getrocknet. — Verliert bei 100 bis 130° 40 Mol. H_2O . (Ber. 20.32%; gef. 20.62%). PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2Na_2O$	124.2	3.50	3.45	3.55
$7V_2O_5$	1276.8	36.01	36.33	36.45
$128SeO_2$	1394.4	37.63	37.90	37.02
$45H_2O$	819.684	22.86		
$2Na_2O, 7V_2O_5, 128SeO_2, 46H_2O$	3546.08	100.00		

γ) $2Na_2O, 7V_2O_5, 128SeO_2, 90H_2O$. — 5 g V_2O_5 in NaOH gelöst und mit 40 g SeO_2 versetzt. Verliert bei 100° 85 Mol. H_2O . (Ber. 35.15%; gef. 34.63%). PRANDTL u. LUSTIG.

			PRANDTL u. LUSTIG.	
$2Na_2O$	124.2	2.86	3.01	2.99
$7V_2O_5$	1276.8	29.80	29.19	29.13
$128SeO_2$	1394.4	30.63	31.13	30.98
$90H_2O$	1621.37	37.22		
$2Na_2O, 7V_2O_5, 128SeO_2, 90H_2O$	4356.77	100.00		

Zu S. 197.

Bei α) ist hinzuzufügen: Ein Heptahydrat bildet sich bei der Umkristallisation von μ' (s. S. 1093) als gelblich kristallinisches Pulver, ein Dekahydrat bei dem Versuche, die Verb. μ' nach: $3[(NH_4)_2O, V_2O_5] + 3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 4H_2O + 3MoO_3$ zu synthetisieren. ISENBURG (*Dissertation*, Bern 1901, 80, 81).

ISENBURG.				
$3(NH_4)_2O$	11.42	11.72	$3(NH_4)_2O$	1
$2V_2O_5$	26.71	26.54	$2V_2O_5$	2
$5MoO_3$	52.65	52.60	$5MoO_3$	5
$7H_2O$	9.22		$10H_2O$	
$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 5MoO_3, 7H_2O$	100.00		$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 5MoO_3$	

werden, in welchem 1MoO_3 durch $1\text{V}_2\text{O}_5$ vertreten ist. **ISENBURG** (*Dissertation, Bern 1901*).

		ISENBURG.
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.75	11.35
V_2O_5	13.74	13.84
6MoO_3	65.02	65.05
$7\text{H}_2\text{O}$	9.49	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$	100.00	

Zu S. 204. — Bei C. *Ammoniumoxalovanadinmolybdate* ist vor a) einzuschieben:

a α) $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{C}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. — Aus 1 Mol. des Oxalovanadinmolybdates $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$ und 2 Mol. NH_4VO_3 in wss. L. durch langsame Kristallisation in zwei Ansätzen als hellgelbe kleine Kristalle neben der Verb. b, β). Ist als einfachstes Oxalovanadinmolybdat, als

als Kondensationsprod. der Komponenten: $\text{NH}_4.\text{O}.\text{MoO}_3.\text{O}.\text{COO}.\text{COO}.\text{V} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{ONH}_4, 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$ anzusehen:

— SCHOTT (*Dissertation, Bern 1904, 42*).

			SCHOTT.	
			I	II
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104.0	13.46	12.87	13.08
V_2O_5	182.4	23.62	23.67	23.09
$2\text{C}_2\text{O}_3$	144.0	18.64	18.58	18.12
2MoO_3	288.0	37.29	37.09	38.03
$3\text{H}_2\text{O}$	54.0	6.99		
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{C}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	772.4	100.00		

I) erster, II) zweiter Anschuß.

Zu S. 205. — Vor b) ist einzuschalten:

a') $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{C}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$. — 1. Entsteht bei der Darstellung von a, α) neben diesem. Kleine dunkelgelbe Kristalle, die aber nicht ganz rein zu erhalten sind. — 2. Bildet sich ebenfalls bei Einw. von 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$ und 4 Mol. NH_4VO_3 aufeinander. SCHOTT (*Dissertation, Bern 1904, 42*).

			SCHOTT.		
					a)
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}$	260.0	9.90	9.96	10.02	10.37
$2\text{V}_2\text{O}_5$	364.8	13.90	13.91	13.98	13.64
$4\text{C}_2\text{O}_3$	288.0	10.98	10.16	10.17	9.87
10MoO_3	1440.0	54.89	55.74	55.50	53.99
$15\text{H}_2\text{O}$	270.0	10.33			
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{C}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 15\text{H}_2\text{O}$	2622.0	100.00			

a) war nach 2) erhalten.

Auf S. 205 ist vor „D. *Phosphorvanadinmolybdate*“ einzuschieben:

d) $3\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{C}_2\text{O}_3, 6\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$. — 1. Aus der mit 4 g V_2O_5 gekochten wss. Lsg. von 25 g $\text{K}_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. — 2. Aus der sd. Lsg. von 16 g des Oxalovanadates $3\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 4\text{C}_2\text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ (s. S. 149) in 300 ccm W. durch Absättigen mit MoO_3 . — 3. Saures Kaliumvanadat wird mit der zur Ueberführung desselben in normales Salz berechneten Menge K_2CO_3 behandelt, und die so erhaltene Lsg. mit der berechneten Menge $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ darauf wird mit MoO_3 gekocht. Scheidet sich hierbei das gelbe, schwerlösliche Kaliumsalz aus, so setzt man immer wieder sd. W. hinzu, um dasselbe in Lsg. zu bringen und fährt mit der Behandlung mit MoO_3 fort. Tritt mehr ein, so filtriert man

Auf S. 209 ist vor ϑ) einzuschieben:

$\eta')$ $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3$ mit 34 bzw. 43 Mol. H_2O . — 100 g $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.) werden in wss. Lsg. mit 104 g $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ (3 Mol.) in festem Zustande allmählich versetzt und die dunkelrote Lsg. einige Zeit gekocht, wobei etwas NH_3 entweicht. Gut ausgebildete braunrote Oktaeder. HINSEN (*Dissertation, Bern 1904*).

I. Anschuß.			HINSEN.	
$6(\text{NH}_4)_2\text{O}$	312.0	7.63	7.61	7.62
P_2O_5	142.0	3.47	3.43	3.44
$7\text{V}_2\text{O}_5$	1276.8	31.23	31.29	31.40
11MoO_3	1584.0	38.74	38.80	38.89
$43\text{H}_2\text{O}$	774.0	18.93		
$6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 43\text{H}_2\text{O}$	4088.8	100.00		
II. Anschuß.			HINSEN.	
$6(\text{NH}_4)_2\text{O}$	312.0	7.95	8.02	
P_2O_5	142.0	3.62	3.69	
$7\text{V}_2\text{O}_5$	1276.8	32.50	32.41	
11MoO_3	1584.0	40.34	40.22	
$34\text{H}_2\text{O}$	612.0	15.59		
$6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 34\text{H}_2\text{O}$	3926.8	100.00		

Auf S. 210 ist vor ι) einzuschieben:

$\vartheta')$ $8(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$. — Man löst 20 g der Verb. $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 34\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 1096) in 20 ccm W. und setzt 4 Mol. NH_3 (20 % ige Lsg.) hinzu. Der sofort ausfallende hellrote Nd. wird abgesaugt und auf Thon an der Luft getrocknet. HINSEN (*Dissertation, Bern 1904*).

			HINSEN.	
$8(\text{NH}_4)_2\text{O}$	412.0	10.51	10.36	10.33
P_2O_5	142.0	3.59	3.60	3.65
$7\text{V}_2\text{O}_5$	1276.8	32.25	32.36	32.29
11MoO_3	1584.0	40.01	39.90	39.85
$30\text{H}_2\text{O}$	540.0	13.64		
$8(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$	3958.8	100.00		

Auf S. 210 ist vor μ) einzuschieben:

$\lambda')$ $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$. — Eine wss. Lsg. von 264 g Phosphormolybdänsäure, $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3, 55\text{H}_2\text{O}$, wird auf dem sd. Wasserbade allmählich mit 48 g NH_4VO_3 versetzt und die entstehende dunkelrote Lsg., welche keine Neigung zur Kristallisation zeigt, mit einer k. ges. Lsg. von NH_4Cl versetzt, wobei $\lambda')$ als roter kristallinischer Nd. ausfällt. SCHULZ (*Dissertation, Bern 1905*).

			SCHULZ.
$6(\text{NH}_4)_2\text{O}$	312	7.23	7.25
P_2O_5	142	3.29	3.24
$3\text{V}_2\text{O}_5$	547.2	12.68	12.94
18MoO_3	2592	60.09	60.72
$40\text{H}_2\text{O}$	720	16.69	
$6(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$	4313.2	99.98	

$\lambda'')$ $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 31\text{H}_2\text{O}$. — Darstellung wie bei $\lambda')$, nur läßt man beide Komponenten zunächst in Lsg. aufeinander einwirken. Roter, kristallinischer Nd., etwas heller als $\lambda')$. Läßt sich aus Wasser bis auf den Wassergehalt unzersetzt umkristallisieren. Gibt mit KCl die Verb. ϵ , S. 1102, mit BaCl_2 die unter teilweiser Fällung; läßt sich nicht $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O} + 11\text{MoO}_3$ synthetisieren. 1104; NH_3 zersetzt $\text{PO}_4 + 6\text{NH}_4\text{VO}_3 +$

			STAMM.	
			11.50	
$5K_2O$	11.07			
$(NH_4)_2O$	1.81		1.12	1.13
P_2O_5	8.67		8.68	3.80
$4V_2O_5$	18.42		18.70	18.84
$14MoO_3$	50.78		50.85	51.00
$81H_2O$	14.00			
$5K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 4V_2O_5, 14MoO_3, 81H_2O$	100.00			
β'') $5K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 5V_2O_5, 13MoO_3$ mit 25, 29 oder 30 Mol. H_2O . —				
1. 300 cem einer 10% igen Lsg. der Verb. α'' , S. 1098 werden mit überschüssiger kaltgesättigter Lsg. von KCl versetzt, der sofort ausfallende braungelbe, mikrokristallinische Nd. rasch abgesaugt, mit k. W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet. In k. W. u. in w. W. leichter l. Versucht man ihn in der über dem Nd. stehenden Fl. zu lösen, so tritt Zers. unter Abscheidung eines weißen Pulvers ein. Dampft man das Filtrat des Nd. auf die Hälfte ein, so erhält man besser ausgebildete Kristalle mit 30 Mol. H_2O . — 2. Eine 10% ige wss. Lsg. der Verb. α , S. 207, wird mit einer k. gesättigten Lsg. von KCl versetzt, der entstandene gelbe Nd. rasch abfiltriert und wie nach 1. verfahren. STAMM (a. a. O., S. 17).				

			STAMM.	
			Nach 1).	
$5K_2O$	470.0	12.06	12.70	12.81
$(NH_4)_2O$	52.0	1.88	1.20	1.22
P_2O_5	142.0	3.84	3.60	3.49
$5V_2O_5$	912.0	23.40	24.10	24.04
$13MoO_3$	1872.0	46.02	47.52	47.10
$25H_2O$	450.8	11.55		
$5K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 5V_2O_5, 13MoO_3, 25H_2O$	8856.8	100.00		

			STAMM.	
			Nach 2).	
$5K_2O$	470.0	11.75	11.8	11.6
$(NH_4)_2O$	52.0	1.80	1.57	1.67
P_2O_5	142.0	3.55	3.46	3.49
$5V_2O_5$	912.0	22.84	22.44	23.04
$13MoO_3$	1872.0	46.93	47.6	47.4
$30H_2O$	540.4	13.53		
$5K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 5V_2O_5, 13MoO_3, 30H_2O$	8988.1	100.00		

			STAMM.	
			Nach 2).	
$5K_2O$	471.5	11.84	11.96	12.01
$(NH_4)_2O$	52.0	1.81	1.16	1.23
P_2O_5	142.0	3.58	3.58	3.68
$5V_2O_5$	912.0	22.97	23.18	23.26
$13MoO_3$	1872.0	47.16	46.97	46.78
$29H_2O$	522.4	13.15		
$5K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 5V_2O_5, 13MoO_3, 29H_2O$	8971.9	100.00		

Hinter der Verbindung δ): α) $6K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 3V_2O_5, 18MoO_3, 43H_2O$ — Aus der kaltes. Lsg. von λ'' , S. 1100 und dem $1\frac{1}{2}$ fachen Vol. einer ebensolchen Lsg. von KCl scheiden sich sofort kleine hellrote Kristalle der Verb. aus, die nach 15 Minuten abgesaugt, mit k. W. gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet werden. SCHULZ.

			SCHULZ.	
$6K_2O$	564	12.09	11.56	
$(NH_4)_2O$	52	1.11	1.05	
P_2O_5	142	3.08	3.15	
$3V_2O_5$	547.2	11.71		
$18MoO_3$	2592	55.49		
$43H_2O$	774	16.78		
$6K_2O, (NH_4)_2O, P_2O_5, 3V_2O_5, 18MoO_3, 43H_2O$	4671.8	100.00		

$\beta^{(m)}$ $4\text{BaO}, 3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{V}_2\text{O}_5, 13\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$. — Aus der Lsg. der Verb. α), S. 207 und 10% igen Lsg. von BaCl_2 als sofort ausfallender kristallinischer Nd. — Die Mutterlauge ergibt β), S. 1103. — STAMM (a. a. O. S. 30).

			STAMM	
4BaO	618.6	13.86	13.42	13.44
3(NH ₄) ₂ O	156.0	3.52	3.58	3.57
P ₂ O ₅	142.0	3.44	3.46	3.50
5V ₂ O ₅	912.0	20.60	21.0	21.13
13MoO ₃	1872.0	42.30	42.21	42.5
40H ₂ O	720.6	16.28		
<hr/>				
4BaO, 3(NH ₄) ₂ O, P ₂ O ₅ , 5V ₂ O ₅ , 13MoO ₃ , 40H ₂ O	4426.2			

Auf S. 213 ist hinter γ) einzuschreiben:

δ) $4\text{BaO}, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{V}_2\text{O}_5, 17\text{MoO}_3, 46\text{H}_2\text{O}$. — Aus der kaltges. wa. Lsg. der Verb. $\lambda^{(n)}$ S. 1100 und dem 1 1/2 fachen Vol. kaltges. BaCl_2 -Lsg. — Kleine, hellrote Kristalle. SCHULZ (*Dissertation, Bern 1904*).

			SCHULZ	
4BaO	612	15.07	13.77	
2(NH ₄) ₂ O	104	2.22	2.08	
P ₂ O ₅	142	3.08	2.99	
3V ₂ O ₅	547.2	11.87	11.90	
17MoO ₃	2448	50.11	51.56	
46H ₂ O	826	17.53		
<hr/>				
4BaO, 2(NH ₄) ₂ O, P ₂ O ₅ , 3V ₂ O ₅ , 17MoO ₃ , 46H ₂ O	4681.2			

ϵ) *Baryumkaliumphosphorvanadinmolybdat*. $2\text{BaO}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 47\text{H}_2\text{O}$. — Aus 1 Vol. der kaltges. Lsg. der Verb. $5\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{V}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3, 53\text{H}_2\text{O}$ und 1 1/2 Vol. einer ebensolchen von BaCl_2 . — Dunkelrote Kristalle. SCHULZ.

			SCHULZ	
2BaO	306	6.88	7.00	
2K ₂ O	188	4.24	4.38	
P ₂ O ₅	142	3.19	3.16	
2V ₂ O ₅	354.8	8.22	8.21	
18MoO ₃	2592	58.39	57.74	
47H ₂ O	846	19.00		
<hr/>				
2BaO, 2K ₂ O, P ₂ O ₅ , 2V ₂ O ₅ , 18MoO ₃ , 47H ₂ O	4488.8	99.98		

Zu S. 214, Z. 9 v. o. — Weiteres über Silicovanadinmolybdate vgl. BLUM (*Dissertation, Bern 1904*).

Wilhelm Prandtl

Zu S. 235, Z. 10 v. u. — b') *Kolloidales*. — Protalbin- oder lysalbuminsäures Na wird mit der wss. Lsg. von Mn-Salzen so lange versetzt, als noch ein Nd. entsteht. Dieser kann entweder sofort in überschüss. NaOH gelöst werden, oder nach Dialyse mit der zur Lsg. notwendigen Menge NaOH versetzt werden. Nach dem Eindampfen dieser Lsg. bleibt ein festes, wasserlösl. Prod. zurück, welches natürlich auch organische Substanzen enthält. KALLE & Co. (*D. R.-P.* 180 729 (1901); *C.-B.* 1907, I, 856).

Manganosalze. — Zu S. 235 unten. — Die Lsg. der Manganosalze besitzt stärkere magnetische Suszeptibilität als diejenige der Ferrisalze. WEDEKIND (*Physikal. Z.* 7, 805; *Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 4, 412; *C.-B.* 1907, I, 936).

Zu S. 238, Z. 20 v. o. — Zusatz von V_2O_5 wirkt auf die Oxydation durch HNO_3 oder $KClO_3$ und HCl nicht besonders beschleunigend. NAUMANN, MOESER u. LINDENBAUM (*J. prakt. Chem.* [2] 75, 146; *C.-B.* 1907, I, 1025). — Die sog. Persalze wie KNO_4 , $NaPO_4$ usw. geben beständige, rosafarbene Ndd., die sich in HCl unter Aufbrausen lösen. ALVAREZ (*Ann. chim. anal. appl.* 11, (1906) 401; *Chem. N.* 94, (1906) 269; *C.-B.* 1907, I, 86).

Zu S. 238, Z. 15 v. u. — Die Rk. rührt nicht von CRUM her, sondern wurde bereits 1820 von FORCHHAMMER in seinem Buche über das Mn erwähnt; vgl. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 38, I, 332; *C.-B.* 1906, II, 558).

Zu S. 240, Z. 22 v. o. — *Verhalten gegen NO*. — NO wird von den Lsgg. der Manganosalze reichlich absorbiert, jedoch nicht so stark als von Lsgg. der Co-, Ni- und Fe-Salze. Eine Farbenänderung findet hierbei nicht statt. Die Größe der Absorption wurde speziell für $MnCl_2$ -Lsgg. gemessen. HÜFNER (*Z. physik. Chem.* 59, 416; *C.-B.* 1907, II, 516).

Zu S. 240, Z. 18 v. u. — Guanidinkarbonat gibt einen Nd., welcher auch in der Hitze unl. ist. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 1205; *C.-B.* 1907, I, 153).

Mn_3O_4 . — Zu S. 242, Z. 5 v. u. — Lies: *Compt. rend.* 106, (1888) 743, anstatt: *Compt. rend.* 106, (1888) 703.

Mn_2O_3 . — Zu S. 244, Z. 15 v. u. — Lies: in trockenem H, anstatt: in trockenem O.

$HMnO_4$. *Permangansäure*. — Zu S. 268, Z. 2 v. o. — Die räumliche Fortpflanzung dieser durch Impfen mit einem Manganosalz eingeleiteten Rk. verläuft mit einer Geschwindigkeit von $v = a/\sqrt{K \cdot D \cdot C}$, worin a und K Konstanten sind, während C die Konz. und D den Diffusionskoeffizienten des Autokatalysators bedeutet; diese Rk. wird mit der Wirkung eines Reizes auf einen Nerven verglichen. LUTHER (*Z. Elektrochem.* 12, 596; *C.-B.* 1906, II, 1030). — Ueber die Kinetik der Permangansäure-Ameisensäure-Rk.: SKRABAL u. PRUSS (*Monatsh.* 27, 503; *C.-B.* 1906, II, 757). Bemerkenswert ist, daß Ameisensäure auch in alkalischer Lsg. reduzierend wirkt; sonst ist das Verhalten dem der Oxalsäure äußerst ähnlich.

Mangannitride. — Zu S. 269. — Die im Verbrennungsofen dargestellten Verbb. Mn_3N_2 und Mn_5N_2 zeigen keinen Ferromagnetismus, wohl dagegen das auf die Temp. des Knallgasgebläses erhitzte Nitrid, wenigstens wenn es mittels NH_3 und nicht mittels N dargestellt wurde. WEDEKIND (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 4, 412; *Physikal. Z.* 7, 805; *C.-B.* 1907, I, 936).

MnS . *Manganosulfid*. — Zu S. 274, Z. 15 v. u. — Wird durch Erhitzen etwas stärker magnetisch. WEDEKIND.

Auf S. 335 ist einzuschreiben:

S'. *Ammoniummanganicyanid*. $(\text{NH}_4)_3\text{Mn}(\text{CN})_6$. (*Analog dem Ammoniumferricyanid*.) — Man setzt NH_4Cl zu einer Lsg. von $\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$ (vgl. S. 1115, in 10% iger KCN-Lsg. Die Farbe schlägt in goldbraun um und beim Kristallisieren über H_2SO_4 setzt sich an der Oberfläche der Lsg. eine aus Zers.-Prod. bestehende, schwarze Kruste ab; am Boden findet sich $(\text{NH}_4)_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ in kleinen, oktaederähnlichen, braunen Kristallen. Kann da etwas schwerer lösl. als das K-Salz, durch Waschen mit KCN-Lsg. von der Mutterlauge befreit werden. LEHMANN (*Dissert. Berlin* 1898).

		LEHMANN.
$3(\text{NH}_4)$	20.38	20.79
Mn	20.75	19.95
$6(\text{CN})$	58.87	59.10
$(\text{NH}_4)_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	100.00	99.84

Verbb. von Manganosalzen mit Pyridin. — Zu S. 337. — d') $\text{Mn}(\text{CNS})_2$, $8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HSCN . *Tripyridinmanganorhodanidrhodanat*. Tripyridiniummanganorhodanid (GROSSMANN). — Man versetzt eine Lsg. von $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ mit Pyridinrhodanid. Regelmäßig ausgebildete, farblose Kristalle des monoklinen Systems; isomorph mit den entspr. Verbb. des Co und Fe. $a:b:c = 0.8751:1:0.8671$. $\beta = 45^\circ 39' 5''$. GROSSMANN u. HÜNSELER (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 371).

	GROSSMANN u. HÜNSELER.	
	Berechnet.	Gefunden.
Mn	9.39	9.44
S	27.87	27.24
N	7.19	6.96

Verbb. von Manganosalzen mit Chinolin. — Zu S. 339. — a') MnCl_2 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, HCl . *Manganochloridchinolinchlorhydrat*. — Man löst MnCl_2 in nicht zu konz. HCl und versetzt die Lsg. mit Chinolin. Der entstehende dicke Nd. bildet, aus HCl umkristallisiert, haarfeine Nadelchen; dieselben sind, mit konz. HCl ausgewaschen, von rosenroter Farbe. Sl. in W., A. und verd. Säuren. Schmilzt bei 250° noch nicht und zersetzt sich auch nicht bei dieser Temp. BORSBACH (*Ber.* 23, (1890) 431).

		BORSBACH.	
Mn	18.48	17.83	18.24
Cl	36.50	35.41	35.78
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	45.02		
$\text{MnCl}_2, \text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}$	100.00		

c) *Tetrachinolinmanganorhodanid*. $\text{Mn}(\text{SCN})_2, 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. — $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ löst sich leicht in h. alkoh. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$; nach längerem Stehen in der Kälte kristallisieren gelblich weiße, regelmäßig ausgebildete Kristalle von flach plattenförmiger Gestalt. Ll. in W., A. und Aether. — Ber. Mn 8.00%, S 9.33%; gef. Mn 7.62%, S 9.35%. GROSSMANN u. HÜNSELER.

d) $\text{Mn}(\text{SCN})_2, 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, 4\text{HSCN}$. *Tetrachinolinmanganorhodanidrhodanat*. Tetrachinolinmanganorhodanid (GROSSMANN). — Beim Zus. von $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ und $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HSCN}$ tritt nach kurzer Trübung auf, worauf sich alsbald Kristalle abscheidend, ll. in W., A. und Aether. Gestalt spielt mit den analog zusammengesetzten Verbb. des a: b: c = 1.1025:1:1.1448; $\beta = 49^\circ 57'$. — Ber. Mn 5.96%, S 20.63%. GROSSMANN u. HÜNSELER.

Verbindungen der Manganosalze mit Phenylhydrasi
pentaphenylhydrasinmanganodithionat. — Man fügt be

Rhombisch; isomorph mit $K_3Fe(CN)_6$ und $K_3Cr(CN)_6$. $a:b:c = 1.28900:1:0.80108$; $\beta = 89^\circ 52' 42''$. — Löst sich in konz. HCl , HNO_3 und H_2SO_4 zu einer gelbroten Flüssigkeit. Gibt in frischbereiteter Lsg. fleischfarbene Ndd. mit Zn-, Cd- und Mn-Salzen, graue mit Pb-, Cu-, Ag-, Ni-Salzen; braune oder rotbraune mit Hg- und Co-Salzen; einen weißen Nd. mit $SnCl_4$, einen blauen mit $FeSO_4$; sämtliche Ndd. zersetzen sich bald, Schwermetallmanganicyanide ließen sich nicht isolieren. — Die Lsg. in 10%igem KCN absorbiert grünes Licht, die hierbei auftretenden Absorptionsstreifen liegen zwischen der grünen Tl-Linie und dem blauen Teil des Spektrums. LEHMANN (*Dissert. Berlin 1898*). — Enthielt 35.65% K, 16.45% Mn, 47.74% CN.

$RbMnO_4$. — Zu S. 362, Z. 5 v. u. — 100 ccm einer Lsg. von $RbMnO_4$ enthalten bei 2° , 19° und 60° bzw. 0.46, 1.06 und 4.68 g $RbMnO_4$. PATTERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1735).

$CsMnO_4$. — Zu S. 364, Z. 16 v. o. — 100 ccm einer Lsg. von $CsMnO_4$ enthalten bei 1° , 19° und 59° bzw. 0.097 g, 0.23 g und 1.25 g des Salzes. PATTERSON.

Auf S. 372, hinter Verb. N, a) ist einzuschieben:

a') *Natriummanganodimetaphosphat*. $Na_3Mn(PO_3)_4 \cdot 6H_2O$. — Entspricht der analogen K-Mn-Verb. (vgl. S. 1113), verliert jedoch sein Kristallwasser bereits bei 200° . Schmilzt in der Glühhitze zu einem klaren Glase, bleibt auch beim Erkalten stets glasartig, und ist dann durch SS. nur wenig zersetzbar, während es vor dem Glühen von konz. sd. H_2SO_4 leicht gelöst wird. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
Na	8.76	9.06
Mn	10.48	10.29
P	23.81	23.60
H_2O	20.57	20.65

Natriummanganicyanid. $Na_3Mn(CN)_6$ mit 3 und 5 Mol. H_2O . — Zu S. 374. — Darst. analog dem K-Salz, vgl. S. 1113 unter Verwendung von 264 g NaCN von 98%. Die dunkelroten Kristalle entstehen in sternförmig angeordneten Prismen, wenn die Lsg. beim Umkristallisieren nicht über 50° erhitzt wird; geschieht dies jedoch, so erhält man die schwarzen Kristalle. Erstere sollen ein komplexes Salz, letztere nur ein Doppelsalz darstellen. (Hiergegen spricht wohl die auffallende Farbe. Ephr.). Die beiden Modifikationen besitzen verschiedenen W.-Gehalt. Das rote Salz löst sich leichter in W. als das schwarze, beide Lsgg. zersetzen sich bald, bei Zusatz von A. oder Ae. sofort. Das schwarze Salz ist triklin. LEHMANN.

rotes Salz.			schwarzes Salz.		
		LEHMANN.			LEHMANN.
3Na	20.66	20.81	3Na	18.65	18.86
Mn	16.47	16.35	Mn	14.87	14.72
6CN	46.71	47.11	6CN	42.16	42.03
$3H_2O$	16.16	15.73 (Diff.)	$5H_2O$	24.32	24.39 (Diff.)
$Na_3Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$	100.00	100.00	$Na_3Mn(CN)_6 \cdot 5H_2O$	100.00	100.00

Auf S. 366, unten, ist einzuschieben:

c. *Lithiummanganicyanid*. — Man setzt eine Lsg. von $K_3Mn(CN)_6$ in KCN mit lier LiCN um und verdunstet über P. wird braun und scheidet gelb-

Aus dem aus diesen Werten konstruierten Diagramm sowie aus dem Studium der Schliffflächen der Reguli ergibt sich die Existenz der beiden Verbb. Mn_2Si und MnSi , sowie einer Reihe von Mischkristallen vom reinen Mn an bis zu einem Gehalt von 17.7 At. % Si; ferner zeigte die mikroskopische Untersuchung der Reguli mit 37.5 bis 100 % Si das Vorhandensein eines durch schöne Parallelstreifung gekennzeichneten Bestandteils, dessen Zus. sich jedoch nicht bestimmen ließ. Das Silicid MnSi_2 , d) von LEBEAU existiert nach diesen Untersuchungen nicht. DOERINKEL.

Eine Verb. der Zus. Si_2Mn_2 existiert demnach, entgegen Angaben von GIN (*Compt. rend.* 143, (1906) 1229), welche dieselbe in einem technischen Prod. gefunden haben wollte, gleichfalls nicht; bereits LEBEAU (*Compt. rend.* 144, 85; *C.-B.* 1907, I, 986) bestritt deren Existenz. Die schönen, geraden, dem polierten Ni ähnlichen Kristalle derselben dürften ein Gemisch darstellen. Sie ritzen Glas, nicht Korund, schmelzen zwischen 1250 und 1300°; D.¹⁶ 6.05. GIN beschrieb auch chemische Eigenschaften derselben, deren Wiedergabe sich nach dem Gesagten erübrigt.

Im Gegensatz zu vielen anderen Mn-Verbb. sind die Silicide stets unmagnetisch. WEDEKIND.

Auf S. 394 ist einzuschreiben:

A'. *Manganwolframlegierungen.* — Man erhitzt im H-Strome im SCHLÖSING'schen Ofen die gepulverten und zusammengepreßten Metalle. Auf diese Weise lassen sich nur Legierungen mit weniger als 25 % W erhalten. — 2. Nach dem aluminothermischen Verfahren unter Verwendung von WO_3 und Mn-Oxyden, welchen man soviel WO_3 und MnO_2 beimischt, daß die Rk-Temp. zum Ausschmelzen eines Regulus genügend hoch wird. Man erhält so Reguli mit bis zu 60 % Wolfram. Einen solchen mit 45 % W erhält man z. B. aus 360 g Mn_2O_4 , 40 g MnO_2 , 100 g WO_3 , 100 g WO_3 und 150 g Al. — Die Legierungen sind hart, zerbrechlich, von körnigem Bruch und stahlgrauer Farbe. Unmagnetisch. Mit der Zeit oxydieren sie sich an der Luft unter B. von Manganoxyden. Lösl. in sd. konz. H_2SO_4 , besser noch in schmelzendem KHSO_4 . Verd. SS., auch Essigsäure, greifen bereits in der Kälte energisch an und lassen einen Rückstand, welcher noch das gesamte W enthält und welcher durch Behandeln mit konz. h. SS. vollständig von Mn befreit werden kann. ARRIVANT (*Compt. rend.* 143, (1906) 594).

Manganmolybdänlegierungen. — Zu S. 397. — 1. Man erhitzt die stark komprimierten, fein gepulverten Metalle im SCHLÖSING'schen Ofen in einem MgO-Schiffchen innerhalb eines Porzellanrohres unter Durchleiten von Wasserstoff. — 2. Man läßt nach dem Thermitverfahren Mn_2O_4 und MoO, durch Al, dem etwas MnO_2 beigemischt ist, reduzieren. ARRIVANT (*Compt. rend.* 143, (1906) 285). — Die Legierungen mit weniger als 30 % Mo sind homogen, brüchig, ritzen Glas mit Leichtigkeit und sind nicht magnetisch. An der Luft sind sie unveränderlich; konz. wie verd. HNO_3 lösen sie vollständig, sd. konz. H_2SO_4 , schmelzendes KHSO_4 , Nitrate und Karbonate zersetzen sie gleichfalls völlig; HF und HCl greifen rasch an. Ueber die Einw. von Essigsäure und Ammoniumacetat vgl. die folgenden Verbindungen. ARRIVANT.

a) Mn_2Mo . — Beim Behandeln der Legierungen mit weniger als 20 % Mo mit alkohol. Lsgg. von sehr verd. Essigsäure oder Ammoniumacetat anfangs heftige Rk. kommt bald zum Stillstand, worauf man den Rückmittels etwas konzentrierter und warmer S. von beigemischt freit. — Feines Kristallpulver bestehend aus kleinen Blättchen bestehend aus 28. ARRIVANT.

die Brüchigkeit mit dem Mn-Gehalt. Unmagnetisch. Bruch körnig, silberweiß. — Beständig an der Luft. HNO_3 zerstört vollständig unter B. von MoO_3 ; h. konz. H_2SO_4 löst, desgl. schmelzende Alkalibisulfate. HCl und Essigsäure greifen Legierungen mit weniger als 63% Mo lebhaft an, solche mit mehr Mo werden nur von HCl angegriffen. ARRIVANT (*Compt. rend.* 143, (1906) 464).

Auf S. 403, unten, ist einzuschieben:

c') $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. — Eine sd. Lsg. von 4 g K_2MnO_4 , 6 g MoO_3 und 1 g $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wird mit Bromwasser oxydiert, einige Zeit gekocht, das überschüssige MoO_3 abfiltriert und abgekühlt. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 700).

		HALL.		Berechn.	HALL. Gefund.
$3\text{K}_2\text{O}$	15.93	15.81	MnO	4.00	3.33
MnO_2	4.91	4.77	Glühverlust	6.99	7.12
9MoO_3	73.08	73.14 (Diff.)	$6\text{KCl}, \text{MnCl}_2$	31.32	31.98
$6\text{H}_2\text{O}$	6.08	6.28	Disp. O.	0.91	0.84
$3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00			

Die Gesamtchloride wurden durch Erhitzen in HCl -Gas bestimmt.

γ) $3[\text{K}_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$. — Zu S. 404, Z. 13 v. u. — Man verwendet verhältnismäßig mehr MnSO_4 wie bei Verb. c, β) und oxydiert mit KMnO_4 . HALL.

		HALL.		Berechn.	HALL. Gefund.
$2.6\text{K}_2\text{O}$	13.70	13.77	$5.2\text{KCl}, 1.4\text{MnCl}_2$	31.65	31.76
0.4MnO	1.50		MnO	5.59	5.60
MnO_2	4.99		$\text{H}_2\text{O} + \text{O}$	7.97	8.18
9MoO_3	72.74	72.45	Disp. O.	0.90	0.90
$7\text{H}_2\text{O}$	7.07	7.28			
$2.6\text{K}_2\text{O}, 0.4\text{MnO}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$	100.00				

Auf S. 407, vor F. ist einzuschieben:

VI. *Baryumpermanganmolybdat*. $3\text{BaO}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$. — Durch Umsetzung des obigen Salzes γ) mit BaCl_2 -Lsg. Gelber, schlecht filtrierbarer Niederschlag. HALL.

	An der Luft getr.	HALL.		Berechn.	HALL. Gefund.
3BaO	22.80	22.53	$3\text{BaCl}_2, \text{MnCl}_2$	0.77	0.70
MnO_2	4.22	4.28	MnO	3.58	3.45
9MoO_3	62.98	62.70 (Diff.)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}$	36.44	37.00
$12\text{H}_2\text{O}$	10.50	10.50	Disp. O.	11.27	11.20
$3\text{BaO}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00			

Auf S. 407, unten, ist einzuschieben:

H'. *Mangan- und Alkalimanganphosphormolybdate*. — a) *Manganphosphormolybdate*. α) $3\text{MnO}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$. — Man suspendiert 9 g frisch gefälltes MnHPO_4 (1 Mol.) und 18 g geglähtes MoO_3 (5 Mol.) in k. W., worauf nach 14 Tagen völlige Lsg. eingetreten ist. Nachdem man einen sich später abscheidenden, geringen Rückstand abfiltriert hat, dampft man zur Sirupsdicke ein und fällt mit Alkohol. Bei Anwendung von 3 Mol. MnHPO_4 und 10 Mol. MoO_3 erzielt man dasselbe Resultat. — Mikrokristallinischer Nd., seidenähnlich, gelb; fühlt sich wie Thon an. Verliert beim Erhitzen auf 90° Mol. H_2O (19.95%), bei 100° ein weiteres Mol. (im ganzen 20.98%) und d bei dieser Temp. ockerfarbig. Bei weiterem Erhitzen verliert es

				ARNFELD.
(NH ₄) ₂ O	52	3.67	3.74	
2MnO	142	10.02	9.90	9.62
P ₂ O ₅	142	10.02	9.99	10.62
5MoO ₃	720	50.84	50.92	50.60
20H ₂ O	360	25.45	23.45	
(NH ₄) ₂ O, 2MnO, P ₂ O ₅ , 5MoO ₃ , 20H ₂ O	1416	100.00	100.00	

c) *Kaliummanganphosphormolybdat*. 3K₂O, 2MnO, 2P₂O₅, 10MoO₃, 30H₂O. — Man vermischt die kalten Lsgg. von 24 g 5K₂O, 2P₂O₅, 10MoO₃ (1 Mol.) und 19.80 g MnCl₂·4H₂O (10 Mol.), wobei lediglich Gelbfärbung eintritt. Bereits nach kurzem Stehen über H₂SO₄ entsteht jedoch ein gelber, mikrokristallinischer Nd., mit W. auszuwaschen. — Löst sich in h. W. mit gelber Farbe. ARNFELD.

				ARNFELD.
3K ₂ O	282	10.49	10.56	
2MnO	148	5.28	5.16	
2P ₂ O ₅	284	10.52	10.85	
10MoO ₃	1440	53.62	53.71	
30H ₂ O	540	20.09	19.72	
3K ₂ O, 2MnO, 2P ₂ O ₅ , 10MoO ₃ , 30H ₂ O	2694	100.00	100.00	

Fritz Ephraim.

As_2S_3 . — Zu S. 467, Z. 9 v. o. — Von SCACCHI in zwei Modifikationen bei einer Solfatara aufgefunden und als Dimorphin bezeichnet. Prismatisch und pyramidal; bildet bei der Sublimation im Vakuum Tafeln, beim Kristallisieren aus CS_2 dagegen kleine rhombische Säulen. $a : b : c = 0.58787 : 1 : 0.88258$. Letztere besitzen D_{20}^{20} 2.6, positive mäßig starke Doppelbrechung, kaum erkennbaren Dichroismus; spröde, leicht zu zerdrücken. KRENNER (*Z. Kryst.* 43, 476; *C.-B.* 1907, II, 666).

As_2S_3 . — Zu S. 467, Z. 23 v. u. — Zur Reindarstellung erhitzt man die Rohschmelze der ber. Mengen As und S mit der gleichen Menge wasseriger K_2CO_3 -Lsg. von 10 % im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 300°, bis die Lsg. homogen ist; beim Erkalten kristallisieren dann schwarze Nadeln. BORODOWSKI.

Zu S. 467, Z. 19 v. u. — Aus der auf S. 1123 unter „Arsensulfid“ gegebenen Tabelle geht hervor, daß sich zwei verschiedene Modifikationen von As_2S_3 bilden können. Die bei niederen Temp. beständige, rote, D_{20}^{20} 3.506 verwandelt sich bei 267° in eine schwarze, D_{20}^{20} 3.254, Schmp. 307°, Sdp.⁷⁶⁰ 565°. BORODOWSKI.

As_2S_3 . *Arsentrisulfid*. — Zu S. 469, Z. 23 v. o. — 4. Durch langsame Einw. von CS_2 -Dämpfen auf As_2S_3 unterhalb 170°. Oberhalb dieser Temp., bei 220 bis 260° entsteht nach dieser Methode eine rote Form. Die Existenz zweier verschiedener Formen zeigt sich auch aus den Umwandlungspunkten in obiger Tabelle. BORODOWSKI.

Zu S. 469, Z. 6 v. u. — Die Löslichkeit des gefällten in W. von 18° beträgt 2.1×10^{-6} Mol. pro Lit. WEIGEL (*Z. physik. Chem.* 58, 293; *C.-B.* 1907, I, 794).

Zu S. 472, Z. 10 v. o. — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in 2 % iger Lsg. löst As_2S_3 in der Kälte langsam, in der Hitze rasch; die Lsg. wird durch Zugabe von SS nicht quantitativ gefällt, wenn nicht noch H_2S eingeleitet wird. MATERKE (*Bull. soc. chim. Belg.* 20, 46; *C.-B.* 1906, II, 557).

Zu S. 474, Z. 18 v. o. — Im Ultramikroskop erscheinen alle Lsg. von As_2S_3 unabhängig von ihrer Bereitungsweise gleich; mit der Verd. der Stammlsg. sinkt die Auflösbarkeit stark, so daß man bei genügender Vergrößerung der Verd. molekulare Zerteilung bewirken könnte. BILTZ und GEIBEL (*Ges. Wiss. Göttingen* 1906, 141; *C.-B.* 1906, II, 852).

Sulfarsenate. — Zu S. 482, Z. 10 v. o. — Ueber Einw. verschiedener Schwermetallsalze auf Na_2AsO_4 : HEUBACH (*Dissert. Berlin* 1890).

AsCl_3 . — Zu S. 495, unten. — Die Konstante für die Mol.-Gew.-Best. in sd. AsCl_3 beträgt, mit Anthracen ermittelt, 73. SnJ_4 , SbJ_3 , AsJ_3 sowie As_2O_3 zeigen nach dieser Methode in AsCl_3 sehr erheblich zu niedrige Mol.-Gewichte, was außer auf Dissoziation auch auf der B. chemischer Verbb. zurückzuführen sein dürfte; die Jodide lösen sich in AsCl_3 in der Hitze mit gelber bis gelbroter Farbe, die beim Erkalten violett wird. Schwefel zeigt in sd. AsCl_3 das normale Mol.-Gew. S_8 . BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 109).

Zu S. 497, Z. 7 v. u. — N_2S_4 liefert kein Additionsprod. DAVIS (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1575; *C.-B.* 1907, I, 223).

AsJ_3 . — Zu S. 504, oben. — Das nach der Siedepunktmethode in , bestimmte Mol.-Gew. entspricht der Formel As_2J_4 . — Die Substanz

berechneten Mengen RbNO_3 und As_2O_5 in W. und läßt im Vakuum kristallisieren. — 2. Man neutralisiert eine wss. Lsg. von Rb_2CO_3 mit H_3AsO_4 gegen Methylorange und läßt kristallisieren. — Nach 1) tafelförmige Kristalle; nach 2) sternförmig gruppierte, seidenglänzende Nadeln. Kristallwasserfrei. Ll. in W., nicht hygroskopisch. Schmilzt bei Rotglut und erstarrt zu einer strahligen, milchweißen M. von RbAsO_3 , die sich weniger leicht in W. löst und bei höherer Temp. unter Abgabe von O und As_2O_5 Zers. erleidet. — Die wss. Lsg. reagiert neutral gegen Heliantin und Phenolphthalein, sauer gegen Lackmus. BOUCHONNET.

Natriumarsenate. — Zu S. 532, Z. 24 v. o. — H_3AsO_4 (fest) + Na (fest) = H (gasförm.) + NaH_2AsO_4 (fest) + 57.15 Kal. — NaH_2AsO_4 (fest) + Na (fest) = H (Gas) + Na_2HAsO_4 (fest) + 45.87 Kal. — Na_2HAsO_4 (fest) + Na (fest) = H (gasförm.) + Na_3AsO_4 (fest) + 40.76 Kal. BAUD u. ASTRUC (*Compt. rend.* 144, 1345; *C.-B.* 1907, II, 576).

e) NaAsO_4 . — Zu S. 535, Z. 2 v. u. — Man löst 50 g Na_2HAsO_4 in einem Gemisch von 2000 g W. und 2000 g A. und trägt allmählich 100 g Na_2O_2 ein. Amorphe Fällung, aus deren Filtrat noch ein Teil des Salzes kristallisiert erhalten wird. ALVAREZ (*An. chim. anal. appl.* 11, 401; *Chem. N.* 94, 269; *C.-B.* 1907, I, 86).

$\text{Na(AsO)H}_4\text{C}_4\text{O}_6$. — Zu S. 549. — Enthält 2.5 Mol. Kristallwasser. — Bezüglich der Drehung gilt das für die NH_4 -Verb. (vgl. oben) Gesagte. GROSSMANN.

$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. — Zu S. 568, Z. 21 v. u. — Die Fällung von Na_3AsO_4 mit CaCl_2 oder $\text{Ca(NO}_3)_2$ ist nicht quantitativ; durch Zugabe von überschüssigem Ca(OH)_2 kann jedoch sämtliches As zum Ausfallen gebracht werden. PICKERING (*J. Chem. Soc.* 91, 307; *C.-B.* 1907, I, 1306).

Arsensilicid — Zu S. 586, Z. 2 v. o. — Lies: AsSi_3 , anstatt AsSi_4 .
Zu S. 586, Z. 18 v. o. — Lies: 5Si, anstatt 6Si.

MnAs . — Zu S. 637, Z. 20 v. u. — Erhitzt man das unmagnetische MnAs , so wird es magnetisch infolge Ueberganges in eine Verb. Mn_2As . WEDEKIND (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 4, 412; *Physikal. Z.* 7, 805; *C.-B.* 1907, I, 936).

Fritz Ephraim.

feine Oeffnung der HCl Austritt gewährt. Zum Dichten der Verbb. kann Schwefel verwandt werden. Der Rückflußkühler ist mit Eis zu füllen und mittels Holz gegen zu rasche Wärmeabgabe zu isolieren. Nach mehrstündigem Stehenlassen des Apparates in der Kälte wird die Retorte sehr langsam und stetig, nicht sprungweise, erwärmt; die HCl-Entw. hört bei 40 bis 50° auf, worauf man die Temp. etwas rascher auf 75 bis 80° steigen läßt. Sobald die nun eintretende HFl-Entw. beginnt, ist die Temp. nicht mehr zu steigern; erst wenn die Entw. der HFl wieder nachläßt, erhöht man die Temp. durch ganz langsames Erwärmen im Laufe mehrerer Stunden auf 100°. Nun ersetzt man das die Retorte umgebende W.-Bad durch ein Oelbad, das Eis im Kühler durch W., und wärmt innerhalb einer halben Stunde auf 150° an. Nach dem Umfüllen des Rückstandes in einen Fraktionierkolben aus Pt destilliert man denselben aus einem auf 170 bis 220° heißen Oelbade ab, und hebt das Destillat in einer Pt-Flasche unter vorzüglichem Ausschluß von Feuchtigkeit auf; Paraffin darf zur Dichtung des Stopfens nicht verwendet werden. RUFF (*Ber.* 39, (1906) 4310).

Sdp. 149 bis 150° (hiernach die Angabe auf S. 733 zu korrigieren?).

Verhalten gegen anorganische Substanzen. — Reagiert nicht mit Cl; mit Br entsteht die Verb. SbFl_3Br (vgl. S. 1130); mit J entstehen mehrere Additionsprodd. (vgl. S. 1130). Schwefel bildet die Verb. SbFl_3S (vgl. S. 1130). P reagiert unter Feuererscheinung und B. eines dicken, gelblichen Dampfes, welcher sich als festes Sublimat absetzt. — Trockene Metalle sind indifferent, Na verbrennt jedoch beim Erwärmen. As reagiert nicht, Sb-Staub reduziert zu SbFl_3 . — In trockener Luft oder CO_2 verdampft SbFl_3 völlig ohne Rk. Mit wenig W. entsteht das Hydrat $\text{SbFl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 734), mit mehr W. entsteht unter Zischen eine klare Lsg., welche sich beim Kochen nicht trübt. Dieselbe wird durch H_2S oder KJ erst bei höherer Temp. zersetzt, bei 100° jedoch nach zwölf Stunden noch nicht vollkommen. NaOH und Na_2CO_3 geben allmählich, bei Zusatz von A. quantitativ, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Beim Verdampfen hinterbleibt zunächst ein gummöses Hydrat, welches beim Erhitzen, auch im Vakuum, H_2O und HFl abgibt und Sb_2O_3 hinterläßt. (Vgl. die Angabe von MARIIGNAC, S. 783.) — H_2S -Gas liefert S, HFl, SbFl_3 und ein Antimonsulfofluorid. — NH_3 liefert die Verb. Sb_2F_6 , $(\text{NH}_3)_3$ (vgl. S. 1129). Schwefelstickstoff reagiert unter schwachem Verpuffen und Ausscheidung eines in der Kälte erstarrenden Oeles. — Chlorschwefel mit 80% Cl reagiert in der Kälte anfangs langsam, später unter Erwärmung ohne Gasentw. Die M. wird fest, während sich an den Wänden gelbe ölige Tröpfchen bilden, die beim Reiben erstarren. — PCl_3 reagiert in der Kälte nicht und mischt sich nicht mit SbFl_3 . Bei Zimmertemp. tritt plötzlich sehr heftige Entw. von HCl und PFl_3 ein. — P_2O_5 gibt beim Erwärmen POFl_3 . — As_2S_3 löst sich mit tiefblauer Farbe. AsCl_3 gibt eine weiße Kristallausscheidung, doch wurde keine Mischung gefunden, welche, einmal erstarrt, wieder einheitlich schmolz. Wahrscheinlich wird das AsFl_3 z. T. weiter fluoriert und gibt dann mit SbFl_3 Doppelverb. Ein Gemisch von AsFl_3 , Br und SbFl_3 liefert AsFl_3 (vgl. S. 492). — SbFl_3 gibt Doppelverb. (vgl. S. 734). — KFl bewirkt allmähliches Erhärten unter B. von KFlSbFl_3 (vgl. S. 732). — PbFl_3 sowie PbO_2 sind wirkungslos; ersteres löst sich nicht auf. — BiFl_3 , 3HFl verhält sich wie PbFl_3 und reagiert auch bei Zugabe von Br oder Cl nicht. — SiCl_4 gibt schon in der Kälte starke Gasentw. unter B. von SiFl_4 . — TiCl_4 reagiert ebenso, das TiFl_4 hinterbleibt als gelbe Masse. Auch SnCl_4 entwickelt HCl während das Gemisch dunkel, dick und fest wird. — SiO_2 gibt beim Erwärmen SiFl_4 und Sb_2O_3 . — CrO_2Cl_2 gibt eine gasförmige, gelbe, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verb., vielleicht

bei 160 bis 165° abermals ein halbes Mol. H_2O zu verlieren, glaubt HALZ (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 828; *C.-B.* 1902, II, 1034) am besten durch die folgende Strukturformel des Kaliumantimonyltartrates erklären zu können:



$HOCO.CH(CHOH.COOK).O.SbOH$, nach welcher also das Sb nicht an Carboxyl, sondern an OH gebunden ist.

Zu S. 802, Z. 25 v. o. — Drehung in wss. Lsg. im 2-dcm-Rohr bei 20°:

Verd.:	$\frac{1}{10}$ norm.	$\frac{1}{100}$ norm.	$\frac{1}{1000}$ norm.	$\frac{1}{10000}$ norm.
α_D :	+ 5.87	2.92	1.45	0.72
$[\alpha]_D$:	+313.2	311.5	309.2	307.2
$[M]_D$:	+469.8	467.2	464.0	460.8

Drehung bei Zusatz von $NaHCO_3$ (18°). — I: 100 ccm = 8.305 g $K(SbO)H_4C_4O_8 \cdot 0.5H_2O$. — II: 100 ccm = 8.629 g $NaHCO_3$:

I in ccm:	2	2	2	2	2	2	1
II in ccm:	0.5	1	2	4	8	16	16
α_D :	+ 1.90	1.63	1.42	1.10	0.77	0.50	0.24
$[\alpha]_D$:	+253.3	217.3	189.3	147.3	102.6	66.7	64.0

Drehung bei Zusatz von Na_2CO_3 (18°). — I: wie oben. — II: 100 ccm = 6.367 g Na_2CO_3 :

I in ccm:	2	2	2	2	2		
II in ccm:	0.2	0.4	0.6	0.8	1		
α_D :	+ 1.76	1.30	0.92	0.70	Niederschlag		
$[\alpha]_D$:	+234.7	173.3	122.7	93.3	—		

Drehung bei Zusatz von NaOH (2 dcm; 18°). — I: wie oben. — II: 100 ccm = 9.840 g NaOH:

I in ccm:	10	10	5	5	5	2.5	1.25
II in ccm:	4	6	4	6	10	2	1
α_D :	— 3.86	3.88	1.87	1.88	1.88	0.88	0.39
$[\alpha]_D$:	—205.3	207.1	199.5	200.5	200.5	187.7	164.4

GROSSMANN (*Z. physik. Chem.* 57. (1907) 536). — Die Resultate von BAUDRAN konnte GROSSMANN nicht bestätigen.

Natriumsulfantimonat. — Zu S. 821. Z. 2 v. u. — Kubisch; tetraedrisch pentagondodekaedrisch. Kombination eines vorherrschenden Tetraeders {111} mit untergeordnetem Gegentetraeder $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, {110} und einem rechten oder linken Pentagondodekaeder {201} oder $\{2\bar{1}0\}$, zuweilen auch beide, aber von verschiedener Größe. Die Drehung für mittlere Farben 2.7° stimmt mit dem Sinne der geometrischen Form des Pentagondodekaeders überein; bei den wenigen beide Pentagondodekaeder zeigenden Kristallen folgt sie meist dem größer ausgebildeten. GROTH (*Phys. Kryst.* 1905, 519).

Auf S. 831 ist einzuschreiben:

C. $BaSO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. — Darst. wie die der analogen Ca-Verb., vgl. unten. — Sehr feine Nadeln. KÜHL (*Z. anorg. Chem.* 54. (1907) 257).

	Berechnet.	KÜHL.	
		Gefunden.	
Ba	15.80	15.76	15.60
Sb	27.64	27.11	27.45
SO ₄	44.15	43.88	44.10

Auf S. 834 ist einzuschreiben:

D. $SrSO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. — Zu S. 834. — Darst. wie die der analogen Ca-Verb., vgl. unten. — Seidenglänzende Nadeln. KÜHL.

1

2

